

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

**CÁLCULO DE INTENSIDADES DE TRANSIÇÕES *D-D* NOS  
ÍONS COMPLEXOS HEXACIANOCOBALTATO(III) E  
TETRACIANONIQUELATO(II) POR ACOPLAMENTO  
VIBRÔNICO**

Amanda Dornela Torres

Rio de Janeiro  
2020

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ  
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza  
Instituto de Química

**CÁLCULO DE INTENSIDADES DE TRANSIÇÕES *D-D* NOS  
ÍONS COMPLEXOS HEXACIANOCOBALTATO(III) E  
TETRACIANONIQUELATO(II) POR ACOPLAMENTO  
VIBRÔNICO**

Projeto final de curso apresentado ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Química com Atribuições Tecnológicas.

Amanda Dornela Torres

Orientador:  
Alexandre Braga da Rocha

Rio de Janeiro  
2020

*A todos os cientistas do Brasil. Lutemos.*

# Agradecimentos

Agradeço a Deus por me permitir chegar até aqui.

Agradeço aos meus pais, Solange e Vicente, por todo o apoio e amor durante todos esses anos. Sem vocês eu não teria chegado tão longe.

Agradeço também ao meu orientador, Alexandre, por todos os conselhos, pela paciência em responder as milhões de perguntas que eu fazia todos os dias e por toda a ajuda nesse período do TCC e como meu orientador acadêmico, ao Marcos por toda a ajuda nas sínteses dos complexos e ao Rômulo pelo espectrofotômetro.

Aos meus amigos de laboratório Amir, Henrique, André, Diogo, Bruno e minha amiga de infância Julia, por todas as sugestões, momentos de descontração no laboratório, pausas do café e pizzas pós reunião. Aos amigos da vida Bixete e Karol por terem me acolhido e formado comigo o melhor trio desse fundão, Thayná e Stephanie por compartilharem meu aniversário no mês de outubro inteiro, ao Victor pela amizade construída no CAIQ e COSQ, ao Alex por ter me descalourado, à Mariana por sempre estar disponível pra me ajudar em qualquer que fosse o assunto, à Clara por ser minha melhor amiga há mais de 10 anos. A todos os amigos que não foram explicitamente citados, mas que tem um lugar mais que especial na minha vida. Obrigada pelos conselhos, conversas, risadas, cervejas no CAIQ, rolês, buxixos, caos em provas, ajuda nas matérias... Vocês foram parte essencial da minha saúde mental nesse período.

Ao CAIQ por tudo que me ensinou durante todos esses anos, por todo o crescimento pessoal que me proporcionou, por ter me mostrado que eu sou capaz de muito mais do que eu imaginava.

À COSQ por me ensinar que, se temos as pessoas certas do nosso lado, não há chuva capaz de nos parar.

Ao Paulo por estar do meu lado durante todos os momentos bons, mas também durante todos aqueles que eu achei que não ia conseguir. Por me lembrar porque eu escolhi estar aqui e me manter no caminho da ciência quando muitas vezes eu quis desistir.

E a todas as pessoas que lutam de alguma forma para manter a ciência brasileira de pé. Muito obrigada.

*"Você já viu uma menininha correr tão rápido que ela cai? Há um instante, uma fração de segundo antes que o mundo se apodere dela de novo... Um momento em que ela supera todas as dúvidas e os temores que já teve sobre si mesma e ela voa. Nesse momento, todas as meninhas voam."*

*(Capitã Marvel)*

## RESUMO

### PROJETO DE CURSO

**TÍTULO:** CÁLCULO DE INTENSIDADES DE TRANSIÇÕES D-D NOS ÍONS COMPLEXOS HEXACIANOCOBALTATO(III) E TETRACIANONIQUELATO(II) POR ACOPLAMENTO VIBRÔNICO

**ALUNA:** Amanda Dornela Torres

**ORIENTADOR:** Alexandre Braga da Rocha. DFQ – Instituto de Química – UFRJ

**DATA DA DEFESA:** 02/03/2020

**PALAVRAS-CHAVE:** Complexo. Solução. Transição vibrônicas. Força do oscilador óptico.

Quando uma transição eletrônica ocorre em uma molécula, seu núcleo é submetido a mudanças em sua energia potencial devido à redistribuição de cargas. Como resposta, há intensificação de suas vibrações e o espectro de absorção mostra características dos níveis vibracionais. Essas transições simultaneamente eletrônicas e vibracionais são as transições vibrônicas. As intensidades relativas das bandas de absorção são determinadas por regras de seleção baseadas no momento dipolo de transição entre dois estados. Uma forma de calcular essas intensidades é através da força do oscilador óptico (FOO). No entanto, mesmo complexos com transições proibidas apresentam cores, o que pode ser explicado por mecanismos que relaxam essas regras. Um desses mecanismos se dá por intermédio de vibrações que são capazes de temporariamente mudar a simetria da molécula, fenômeno conhecido como acoplamento vibrônico. Neste trabalho foi feita a aplicação de um método de cálculo de acoplamento vibrônico para obter as intensidades de transições *d-d* nos íons complexos hexacianocobaltato(III) e tetracianoniquelato(II).

Autorizamos a divulgação no Repositório Institucional da UFRJ-Pantheon

Aluna: Amanda Dornela Torres

Orientador: Alexandre Braga da Rocha

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Exemplo de gráfico de $M^2$ vs deslocamento com algumas frações de deslocamento ilustradas ao longo do gráfico. ....	31
<b>Figura 2</b> - Demonstração da função vibracional e momento de dipolo de transição	31
<b>Figura 3</b> - Estrutura otimizada do complexo. A imagem foi girada para que seja possível ver todos os ligantes na imagem. ....	33
<b>Figura 4</b> - Orbitais d desdobrados em um campo octaédrico .....	35
<b>Figura 5</b> - Valores de frequência obtidos para o complexo hexacianocobaltato(III) .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 6</b> - Espectro eletrônico experimental do complexo hexacianocobaltato(III) de potássio .....	37
<b>Figura 7</b> - Simulação do espectro usando Lorentzianas .....	47
<b>Figura 8</b> - Comparação do espectro simulado com o espectro experimental coincidindo as bandas d-d para o complexo hexacianocobaltato(III) .....	48
<b>Figura 9</b> - Comparação entre os espectros simulado e experimental coincidindo a banda de maior intensidade para o complexo hexacianocobaltato(III) .....	49
<b>Figura 10</b> - Imagem do complexo hexacianocobaltato(III) de potássio sintetizado...	49
<b>Figura 11</b> - Círculo cromático .....	50
<b>Figura 12</b> - Estrutura otimizada do complexo tetracianoniquelato(II) .....	52
<b>Figura 13</b> - Orbitais desdobrados em um campo quadrático plano. ....	53
<b>Figura 14</b> - Espectro eletrônico experimental do complexo hexacianocobaltato(III) de potássio .....	55
<b>Figura 15</b> - Espectro simulado com lorentzianas para o íon complexo tetracianoniquelato(II) .....	57
<b>Figura 16</b> - Espectro simulado com lorentzianas para o íon complexo tetracianoniquelato(II) .....	58
<b>Figura 17</b> - Comparação entre as FOO calculadas e o espectro experimental do tetracianoniquelato(II) de potássio centrado nas transições d-d. ....	58
<b>Figura 18</b> - Comparação entre o espectro experimental e as FOO calculadas centradas na transferência de carga. ....	59
<b>Figura 20</b> - Imagem do complexo tetracianoniquelato(II) de potássio .....	59

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Resultados para a otimização de geometria encontrada em diferentes bases usando o funcional B3LYP.....	33
<b>Tabela 2</b> - Resultado comparativo da otimização nos funcionais B3LYP e PBE0. ....	33
<b>Tabela 3</b> - Tabela de caracteres para o grupo pontual $O_h$ . Adaptado de WebQC.org. ....	34
<b>Tabela 4</b> - Energias e forças do oscilador óptico das transições d-d. ....	39
<b>Tabela 5</b> - Soma das FOO de todos os modos normais para cada uma das transições $T2g \rightarrow eg$ .....	40
<b>Tabela 6</b> - FOO somadas obtidas a partir do funcional B3LYP e base 6-311+G*.....	40
<b>Tabela 7</b> - Energias e FOO das transições na geometria de equilíbrio obtidas pelo funcional PBE0 e base 6-311+G*.....	41
<b>Tabela 8</b> - Soma das FOO de todos os modos normais para cada uma das transições $t2g \rightarrow eg$ .....	41
<b>Tabela 9</b> - FOO somadas obtidas a partir do funcional PBE0 e base 6-311+G*.....	41
<b>Tabela 10</b> - Energias e FOO na geometria do equilíbrio obtidos na base PBE0 e base def2TZVP .....	42
<b>Tabela 11</b> - FOO somadas obtidas a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP ....	42
<b>Tabela 12</b> - Energias e FOO obtidas na geometria de equilíbrio para as transições de transferência de carga.....	43
<b>Tabela 13</b> - Soma das FOO de todos os modos normais para cada uma das transições $T1u \rightarrow Eg$ .....	44
<b>Tabela 14</b> - Soma das FOO de todos os modos normais para cada uma das transições $T1u \rightarrow Eg$ .....	44
<b>Tabela 15</b> - Soma das FOO para as transições de transferência de carga .....	44
<b>Tabela 16</b> - Simetrias assumidas pelo complexo devido as distorções de cada modo normal. ....	45
<b>Tabela 17</b> - Conversão dos caracteres do grupo de pontos $O_h$ ao diminuir sua simetria para seus subgrupos. Adaptado de (COTTON, 1990).....	46
<b>Tabela 18</b> - Modos que mais contribuem na indução de transições vibrônicas para o complexo hexacianocobaltato(III).....	50



<b>Tabela 19</b> - Comprimentos e ângulos de ligação da geometria otimizada para o complexo tetracianoniquelato(II) .....	52
<b>Tabela 20</b> - Tabela de caracteres do grupo pontual D4h. Adaptado de WebQC.org	53
<b>Tabela 21</b> - Frequências obtidas para o complexo tetracianoniquelato(II).....	54
<b>Tabela 22</b> - Energias e FOO das transições d-d para o íon complexo tetracianoniquelato(II).....	56
<b>Tabela 23</b> - Soma das FOO de todos os modos para cada uma das transições do íon complexo tetracianoniquelato(III) .....	56
<b>Tabela 24</b> - Soma das FOO obtidas a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP ..	56
<b>Tabela 25</b> - Energias e FOO para as primeiras transições de transferência de carga do íon complexo tetracianoniquelato(II).....	57
<b>Tabela 26</b> - Resumo dos principais modos indutores obtidos para o íon complexo tetracianoniquelato(II).....	60
<b>Tabela 27</b> - Principais modos que contribuem para a transição $A1g \rightarrow T2g$ do complexo de cobalto .....	61
<b>Tabela 28</b> - Principais modos que contribuem para a transição $A1g \rightarrow T1g$ do complexo de cobalto .....	61
<b>Tabela 29</b> - Principais modos que contribuem para a transição $1A1g \rightarrow 1Eg$ do complexo de níquel .....	62
<b>Tabela 30</b> - Principais modos que contribuem para a transição $1A1g \rightarrow 1A2g$ do complexo de níquel .....	62
<b>Tabela 31</b> - Principais modos que contribuem para a transição $1A1g \rightarrow 1B1g$ do complexo de níquel .....	62
<b>Tabela 32</b> - FOO para a transição 1 obtida a partir do funcional B3LYP e base 6-311+G* .....	67
<b>Tabela 33</b> - FOO para a transição 2 obtida a partir do funcional B3LYP e base 6-311+G* .....	68
<b>Tabela 34</b> - FOO para a transição 3 obtida a partir do funcional B3LYP e base 6-311+G* .....	69
<b>Tabela 35</b> - FOO para a transição 4 obtida a partir do funcional B3LYP e base 6-311+G* .....	70
<b>Tabela 36</b> - FOO para a transição 5 obtida a partir do funcional B3LYP e base 6-311+G* .....	71

<b>Tabela 37</b> - FOO para a transição 6 obtida a partir do funcional B3LYP e base 6-311+G* .....	72
<b>Tabela 38</b> - FOO para a transição 1 obtida a partir do funcional PBE0 e base 6-311+G* .....	73
<b>Tabela 39</b> - FOO para a transição 2 obtida a partir do funcional PBE0 e base 6-311+G* .....	74
<b>Tabela 40</b> - FOO para a transição 3 obtida a partir do funcional PBE0 e base 6-311+G* .....	75
<b>Tabela 41</b> - FOO para a transição 4 obtida a partir do funcional PBE0 e base 6-311+G* .....	76
<b>Tabela 42</b> - FOO para a transição 5 obtida a partir do funcional PBE0 e base 6-311+G* .....	77
<b>Tabela 43</b> - FOO para a transição 6 obtida a partir do funcional PBE0 e base 6-311+G* .....	78
<b>Tabela 44</b> - FOO para a transição 1 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP .....	79
<b>Tabela 45</b> - FOO para a transição 2 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP .....	80
<b>Tabela 46</b> - FOO para a transição 3 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP .....	81
<b>Tabela 47</b> - FOO para a transição 4 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP .....	82
<b>Tabela 48</b> - FOO para a transição 5 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP .....	83
<b>Tabela 49</b> - FOO para a transição 6 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP .....	84
<b>Tabela 50</b> - FOO para a transição 7 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP .....	85
<b>Tabela 51</b> - FOO para a transição 8 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP .....	86
<b>Tabela 52</b> - FOO para a transição 9 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP .....	87
<b>Tabela 53</b> - FOO para a transição 7 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP .....	88

<b>Tabela 54</b> - FOO para a transição 8 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP .....	89
<b>Tabela 55</b> - FOO para a transição 9 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP .....	90
<b>Tabela 56</b> - FOO para a transição 1 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP .....	91
<b>Tabela 57</b> - FOO para a transição 2 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP .....	92
<b>Tabela 58</b> - FOO para a transição 3 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP .....	93
<b>Tabela 59</b> - FOO para a transição 4 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP .....	94

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. Hexacianocobaltato(III) .....	17
1.2. Tetracianoniquelato(II) .....	18
2. REFERÊNCIAS TEÓRICAS .....	18
2.1. Força do Oscilador Óptico.....	18
2.2. Teoria do Funcional da Densidade.....	21
2.2.1. Funcional B3LYP .....	26
2.2.2. Funcional PBE0.....	27
2.3. Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo .....	27
3. OBJETIVOS.....	29
3.1. Objetivos Gerais.....	29
3.2. Objetivos específicos .....	29
4. METODOLOGIA .....	29
4.1. Teórica .....	29
4.2. Experimental .....	32
4.2.1. Hexacianocobaltato(III) de potássio.....	32
4.2.2. Tetracianoniquelato(II) de potássio.....	32
4.2.3. Espectros eletrônicos .....	32
5. RESULTADOS .....	33
5.1. Hexacianocobaltato(III) .....	33
5.1.1. Funcional: B3LYP; Base: 6-311+G* .....	39
5.1.2. Funcional: PBE0; Base: 6-311+G* .....	40
5.1.3. Funcional: PBE0; Base: def2-TZVP .....	42
5.1.4 Transferência de carga .....	43
5.2. Tetracianoniquelato(II) .....	52
6. CONCLUSÃO .....	60
7. PERSPECTIVAS .....	62
8. REFERÊNCIAS .....	63
APÊNDICE I: Tabelas de FOO - Cobalto .....	67
AI.1. Funcional: B3LYP; Base: 6-311+G* .....	67

AI.2. Funcional: PBE0; Base: 6-311+G*.....	73
AI.3. Funcional: PBE0; Base: def2-TZVP.....	79
AI.4. Transferência de carga.....	85
APÊNDICE II: Tabelas de FOO – Níquel .....	91
APÊNDICE III: Oscilador Harmônico.....	95
APÊNDICE IV: Teorema de Hohenberg-Kohn .....	100
APÊNDICE V: Funcional de Energia Cinética .....	101

## 1. INTRODUÇÃO

Uma das características mais marcantes dos complexos são suas cores. Diferentes teorias surgiram para explicar os compostos de coordenação. Nas mais aceitas, há o desdobramento dos orbitais  $d$  do metal central em diferentes níveis, permitindo a transição eletrônica entre eles. Associado a cada nível eletrônico existem níveis vibracionais e rotacionais (MCQUARRIE; SIMON, 1962). Sempre que uma transição eletrônica ocorre em uma molécula, seu núcleo é submetido a mudanças em sua energia potencial devido a redistribuição de cargas eletrônicas. O núcleo responde com intensificação da vibração e o espectro de absorção mostra características dos níveis vibracionais. Essas transições simultaneamente eletrônicas e vibracionais são conhecidas como **transições vibrônicas**. (ATKINS; FRIEDMAN, 2011)

As intensidades das bandas de absorção em complexos são determinadas por uma grandeza conhecida como **força do oscilador óptico** (FOO), que é proporcional ao módulo ao quadrado do momento de dipolo de transição entre dois estados  $|\psi'_e\rangle$  e  $|\psi_e\rangle$ , definindo como: (ATKINS; FRIEDMAN, 2011; SHRIVER, D. F.; ATKINS, 2003)

$$M = \langle \psi'_e | \vec{r} | \psi_e \rangle \quad (1.1)$$

Sempre que temos uma integral desse tipo com o produto direto de funções, o resultado será igual a zero a menos que o integrando permaneça invariante sobre todas as operações de simetria do grupo ao qual a molécula pertence, ou, caso ele seja expresso por uma soma de termos, que um deles seja invariante. Em outras palavras, é necessário que o resultado do produto direto das funções do integrando contenha a representação totalmente simétrica. Isso acontecerá para  $T_{ABC}$  apenas se  $T_A \times T_B = T_C$ ,  $T_{ABC}$  o produto direto das representações dos caracteres irredutíveis e  $T_A$ ,  $T_B$  e  $T_C$  os caracteres. (ATKINS; FRIEDMAN, 2011; COTTON, 1990) Em um complexo contendo centro de inversão, todos os orbitais  $d$  desdobrados são simétricos em relação a ele e possuem, portanto, o caráter  $g$ . Uma vez que o vetor momento de dipolo é uma função ímpar, tendo, portanto, caráter  $u$ , o integrando (1.1) sempre será igual a zero pois o produto de duas funções do tipo  $g$  nunca resultará em uma do tipo  $u$ . Esse resultado foi traduzido em uma regra que recebeu o nome regra de seleção de Laporte: (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2012)

*“Transições entre estados de mesma paridade, ou seja, de mesma simetria em relação ao centro de inversão, são proibidas”*

No entanto, mesmo complexos com transições supostamente proibidas apresentam cores resultantes de transições  $d - d$ , como visto nos casos explicitados acima, o que pode ser explicado por mecanismos que relaxam as regras de seleção. Um desses mecanismos se dá pela vibração das ligações capaz de temporariamente quebrar a simetria da molécula, fazendo-a perder seu centro de inversão e derrubando parcialmente os caracteres  $g$  ou  $u$  das funções, fenômeno conhecido como **acoplamento vibrônico**. (COTTON, 1990; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2012)

De forma geral, uma função de onda pode ser aproximada de forma que possa ser escrita como o produto de uma função eletrônica, uma vibracional e uma rotacional e as três podem ser resolvidas independentemente, sendo a energia total igual a soma das energias eletrônica, vibracional e rotacional. Essa aproximação tende a funcionar bem, mas uma de suas limitações é sua incapacidade de explicar o acoplamento vibrônico. Sendo assim, a solução é considerar as funções eletrônica e vibracional não completamente independentes entre si, ainda mantendo a rotacional independente. Ao invés da forma escrita em (1.1), o momento de dipolo de transição passa a ser escrito como: (BORGES JR.; ROCHA; BIELSCHOWSKY, 2006; COTTON, 1990)

$$M = \langle \psi'_e \chi'_v | \vec{r} | \chi_v \psi_e \rangle \quad (1.2)$$

onde  $\psi_e$  e  $\psi'_e$  são funções eletrônicas, as quais dependem das coordenadas do núcleo, e  $\chi_v$  e  $\chi'_v$  são funções vibracionais. Portanto, mesmo que o produto direto das funções eletrônicas não contenha a representação totalmente simétrica, o produto incluindo as funções vibracionais pode conter e, nesse caso, a transição é **vibronicamente permitida**. Além dos compostos de coordenação é possível encontrar transições vibrônicas em compostos carbonilados e aromáticos.

Essa classe de composto é usado desde a antiguidade como pigmento, sendo um dos principais exemplos o azul da Prússia, um complexo que possui como ânion o hexacianoferrato(III) ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ) (HANUSA, 2006; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2012). O ligante  $\text{CN}^-$ , por ter uma carga negativa, é capaz de formar ligações  $\sigma$  fortes, estabilizando metais com alto número de oxidação, além de funcionar como aceptor  $\pi$ ,

estabilizando também metais de baixo número de oxidação. A carga também é responsável pela formação de sais não voláteis solúveis em meios polares, sendo água e amônia dois dos solventes mais utilizados em suas sínteses. Devido a sua força, o  $\text{CN}^-$  tende a substituir todos os outros ligantes quando em pequeno excesso, sendo posicionado no extremo mais forte da série espectroquímica. Esses cianocomplexos, apesar de apresentarem ligações entre carbono e metal características de organometálicos, são classificados como compostos inorgânicos. O estudo dos cianocomplexos foi de grande importância no entendimento do comportamento dessa classe de compostos. (DUNBAR, K .R.; HEINTZ, 1997; HANUSA, 2006)

A configuração eletrônica do ligante é  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$ , o que corresponde na teoria VB, a uma ligação tripla entre carbono e nitrogênio, sendo a carga negativa igualmente distribuída entre os átomos de C e N. Apesar disso, é mais comum que o ligante se ligue ao metal pelo carbono, apesar dele poder se ligar de diversas outras formas, inclusive polidentadas. (DUNBAR, K .R.; HEINTZ, 1997; HANUSA, 2006) O número de coordenação mais comumente encontrado é seis. Complexos hexacoordenados podem assumir as geometrias octaédrica ou prismática trigonal. Os tetracoordenados por sua vez podem assumir tanto a geometria tetraédrica, para os metais  $d^{10}$ , quanto à quadrática-plana, para os metais  $d^8$ . Já os octacoordenados podem assumir a geometria dodecaédrica ou a quadrada antiprismática, dependendo do número do número de oxidação do metal e do contra-íon presente. (HANUSA, 2006)

Esses complexos podem acomodar mais de um metal de transição com valências mistas em um mesmo composto, característica que confere a eles alguns de seus usos, como por exemplo, como catalisadores ou mediadores de transferências eletrônicas e conferem a eles algumas características como a capacidade de armazenar energia. (PARROTT; ERASMUS, 2018) Teoriza-se que esses cianocomplexos duplos já vinham sendo formados desde oceanos primórdios. Uma vez que a presença de HCN na atmosfera era abundante, os íons de metais de transição presentes nos oceanos podem ter se complexado. (KEEFE; MILLER, 1996; ORGEL, 1974)

### 1.1.Hexacianocobaltato(III)

Dos principais usos recentes desses cianocomplexos, destaca-se o uso como eletrodo na fabricação de baterias de íons de lítio como uma alternativa segura e mais barata, (MULLALIU et al., 2018; ZHANG et al., 2019a, 2019b, 2019c, 2019d) além



absorventes para radionuclídeos de metais alcalinos e alcalinos-terrosos, principalmente de Cs em descarte nuclear.(LIU et al., 2017; NILCHI et al., 2003)

Estudos sugerem ainda seu uso como nanopartículas com atividade antimicrobiana contra as bactérias *S. Aureus* e *E. Coli* em alimentos, uma vez que possuem superfície ideal para adsorvê-las e desestabilizar suas membranas, causando perda de potencial, aumento de permeabilidade e estresse oxidativo. Essa abordagem surge como alternativa aos antibióticos anteriormente usados, em resposta ao surgimento crescente de organismos resistentes.(CIABOCCO et al., 2018). Cita-se, ainda, seu uso como precursor de um catalisador de cobalto suportado em carbono para ativação do peroximonossulfato gerador do sulfato usado em reações de oxidação em poluentes ambientais.(LIN; CHEN; HUANG, 2016)

## **1.2. Tetracianoniquelato(II)**

Assim como no complexo de cobalto, o de níquel também vem sendo testado como eletrodo para baterias de lítio. (ZHANG et al., 2019e). Ele pode ser usado, ainda, como ligante em ponte no auxílio da síntese de complexos com mais de um centro metálico. Esse tipo de composto é importante, não só para a compreensão da química de coordenação, mas também agindo como modelos de sítio ativo para enzimas multimetálicas.(VAFAZADEH; DEGHANI-FIROUZABADI; WILLIS, 2017).

Outra aplicação desse complexo é, ainda, na síntese de estruturas tipo Hofmann, resultando em materiais adsorventes para captura de CO<sub>2</sub>, (WONG-NG et al., 2018) além de um precursor para degradação do CF<sub>4</sub> usado em indústrias de semicondutores sem geração de subprodutos poluentes, uma demanda cada vez maior com o aumento de produtos eletrônicos.(MUTHURAMAN et al., 2018)

## **2. REFERÊNCIAS TEÓRICAS**

### **2.1. Força do Oscilador Óptico**

A expressão para o cálculo da força do oscilador óptico para excitação a partir do primeiro nível vibracional do estado fundamental eletrônico para o nível vibracional  $z$  do estado eletrônico  $k$  é dada por:(ROCHA, 2007)

$$f(Q)_{00 \rightarrow kz} = \frac{2}{3} \Delta E_{kz} g_k |\langle \chi_{kz} | M(Q) | \chi_{00} \rangle|^2 \quad (2.1)$$

Sendo  $g_k$  a degenerescência do estado eletrônico final,  $\Delta E_{kz}$  a energia da transição,  $Q$  as coordenadas normais e:

$$M(Q) = \langle \psi_k(\vec{r}, Q) \left| \sum_{i=1} x_i \right| \psi_0(\vec{r}, Q) \rangle \quad (2.2)$$

é o momento de transição eletrônico entre o estado fundamental e o estado excitado.

O valor total para a força do oscilador é obtido somando-se a expressão (2.1) para todos os níveis vibracionais do estado excitado:

$$f(Q)_{0 \rightarrow k} = \sum_z f(Q)_{00 \rightarrow kz} \quad (2.3)$$

Expandindo a função  $\chi$  em um conjunto completo:

$$|\chi\rangle = \sum_{n=1} C_n |n\rangle \quad (2.4)$$

Multiplicando os dois lados por  $\langle k|$ :

$$\langle k | \chi \rangle = \sum_{n=1} C_n \langle k | n \rangle$$

Em algum momento no somatório  $n = k$  e, sendo as funções ortonormalizadas,  $\langle k | k \rangle = 1$ . Para todo o resto  $\langle k | n \rangle = 0$ . Sendo assim:

$$C_k = \langle k | \chi \rangle$$

Podemos, então, generalizar para:

$$C_n = \langle n | \chi \rangle \quad (2.5)$$

Substituindo (2.5) em (2.4):

$$|\chi\rangle = \sum_{n=1} \langle n|\chi\rangle |n\rangle = \sum_{n=1} |n\rangle \langle n|\chi\rangle$$

As funções vibracionais, por formarem um conjunto completo, são uma resolução da identidade. Vale, portanto:

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = \hat{1} \quad (2.6)$$

Então, para as funções vibracionais do estado eletrônico final, temos:

$$\sum_z |\chi_{kz}\rangle \langle \chi_{kz}| = \hat{1} \quad (2.7)$$

Usando esta relação no momento de transição, tomando o módulo ao quadrado e somando sobre todos os estados vibracionais finais, temos:

$$\begin{aligned} \sum_z |\langle \chi_{kz} | M(Q) | \chi_{00} \rangle|^2 &= \sum_z \langle \chi_{00} | M(Q) | \chi_{kz} \rangle \langle \chi_{kz} | M(Q) | \chi_{00} \rangle \\ &= \langle \chi_{00} | M(Q) | \hat{1} | M(Q) | \chi_{00} \rangle \\ &= \langle \chi_{00} | M^2(Q) | \chi_{00} \rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

Chega-se, por fim, em uma expressão que depende apenas das funções vibracionais do estado fundamental eletrônico. Assumimos, no entanto, que, em um primeiro momento, somente o estado fundamental vibracional é ocupado.

Usando a solução já conhecida do oscilador harmônico, e considerando os modos normais independentes entre si, a função de  $3N - 6$  dimensões passa a ser expressa como  $3N - 6$  funções de uma dimensão, ou seja:

$$\chi_{00}(Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_{3N-6}) = \prod_{L=1} X_L(Q_L) \quad (2.9)$$

Finalmente, expandindo  $M^2(Q)$  em série:

$$M^2(Q) = \sum_L M_L^2(Q_L) \quad (2.10)$$

Com:

$$M^2(Q) = |M(0)|^2 + \sum_L \sum_j a_j(Q_L)^j \quad (2.11)$$

Onde o primeiro termo na equação representa o momento de dipolo de transição calculado na geometria de equilíbrio e  $a_j$  são coeficientes numéricos obtidos através de um ajuste polinomial de ordem  $j$  no gráfico de  $M^2(Q_L) \times Q_L$ . Isso faz com que a integral seja analítica. Se uma transição for proibida por dipolo, esse primeiro termo se anula e a força do oscilador é totalmente ditada pelo somatório duplo em todos os modos de simetria adequada. Se a transição for permitida, o primeiro termo é dominante e pode-se ignorar os demais. Essa consideração é conhecida como **aproximação vertical**.

Substituindo (2.9) e (2.10) na expressão de FOO e aproximando  $\Delta E_{kg}$  como uma energia média aproximada  $\Delta E$ , obtido da transição vertical, temos a expressão final em uma forma mais simples de ser resolvida:

$$f(Q)_{00 \rightarrow kz} = \frac{2}{3} \Delta E_{kz} g_k \sum_L \langle X_L(Q_L) | M_L^2(Q_L) | X_L(Q_L) \rangle \quad (2.12)$$

## 2.2. Teoria do Funcional da Densidade

Um funcional é uma forma de relacionar uma função com um número. A teoria do funcional da densidade (DFT) se baseia na premissa de que existe uma relação direta entre a densidade eletrônica de um sistema e sua energia. A vantagem de se trabalhar com essa abordagem é que, enquanto uma função de onda de um sistema de  $N$  elétrons depende de  $4N$  coordenadas,  $3N$  espaciais e  $N$  de spin, a densidade só depende de 3 coordenadas espaciais, uma vez que é integrada sobre  $N - 1$  elétrons. Dessa forma, enquanto o tamanho de uma função de onda cresce com o aumento do número de elétrons, a densidade permanece constante. O número de elétrons é obtido através da expressão:

$$N = \int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.13)$$

O tratamento de sistemas polieletrônicos usando essa abordagem é possível graças a dois teoremas atribuídos a Hohenberg e Kohn:

1° )

*“O potencial externo é um funcional apenas da densidade eletrônica. Como  $V_{ext}$  define o Hamiltoniano do sistema, o funcional completo do estado fundamental depende apenas da densidade.”*

Em outras palavras, não existem dois potenciais externos que levem a mesma densidade eletrônica (A prova dessa afirmação está disponível no apêndice 2.):

$$\rho \rightarrow H \rightarrow \Psi \rightarrow E$$

$$E[\rho] = \langle \Psi[\rho] | H | \Psi[\rho] \rangle$$

A densidade do estado fundamental é capaz de determinar unicamente o hamiltoniano. No entanto, o hamiltoniano é capaz de determinar a função, que determina todas as outras propriedades. Sendo assim, é possível obter todas as propriedades de todos os estados pela densidade. (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001)

2°)

*“O valor do funcional da energia do estado fundamental atinge o valor mínimo apenas quando a densidade do sistema é idêntica a densidade eletrônica real do estado fundamental”*

Em outras palavras, qualquer densidade teste, diferente da do sistema real, que satisfaça as condições  $\rho \geq 0$  e  $\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N$  resultará em um valor de energia para o estado fundamental maior que a do sistema real.

Uma vez que o hamiltoniano pode ser descrito como um funcional da densidade, seus componentes também podem ser. Por analogia ao tratamento clássico, escrevemos:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (2.14)$$

Sendo  $T[\rho(\vec{r})]$  a energia cinética,  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  o potencial de interação entre elétron, ambos termos universalmente válidos, e  $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$  o potencial externo, dependente do sistema:

$$V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int V_{ne}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.15)$$

O cálculo da densidade e da energia são feitos usando a abordagem de Kohn-Sham. Primeiramente, o potencial de energia cinética é dividido em dois:

$$T[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + T_c[\rho(\vec{r})] \quad (2.16)$$

onde o termo  $T_s$  representa a energia de um sistema não interagente e  $T_c$  representa a contribuição da interação das partículas, ou seja, o efeito da correlação. Para o termo  $T_s$  é introduzido um sistema de referência não interagente com a mesma densidade eletrônica que o sistema real, baseado no funcional de Hartree-Fock, e construído a partir de um conjunto de funções tais que a maior parte da energia cinética possa ser resolvida com boa acurácia. Essas funções são chamadas **orbitais de Kohn-Sham**.

$$T_s[\rho(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \phi^{*KS}(\vec{r})(\nabla^2)\phi^{KS}(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (2.17)$$

A dependência com a densidade aparece implicitamente uma vez que:

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_{i=1} |\phi_i^{KS}|^2 \quad (2.18)$$

A densidade usada deve ser tal que minimize a energia do sistema não interagente e seja numericamente igual a densidade real.

Em seguida, o potencial de interação elétron-elétron é dividido em três termos:

$$V_{ee}[\rho(\vec{r})] = V_H[\rho(\vec{r})] + V_X[\rho(\vec{r})] + V_C[\rho(\vec{r})] \quad (2.19)$$

Onde o termo  $V_x$  representa o potencial de troca, considerando os efeitos não clássicos de auto interação,  $V_c$  representa o potencial de correlação e  $V_H$  representa o potencial de Hartree:

$$V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.20)$$

Sendo  $\rho(\vec{r})$  as densidades interagentes e  $r_{12}$  a distância entre elas. Substituindo (2.16) e (2.19) na expressão da energia total, temos:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + T_c[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_x[\rho(\vec{r})] + V_c[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})]$$

Substituindo, ainda, os potenciais que possuem forma conhecida:

$$E[\rho(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \phi^{*KS}(\vec{r})(\nabla^2)\phi^{KS}(\vec{r})d^3\vec{r} + T_c[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + V_x[\rho(\vec{r})] + V_c[\rho(\vec{r})] + \int V_{ne}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

Os termos que sobram são unidos em um chamado potencial de troca e correlação.

$$V_{cx} = T_c[\rho(\vec{r})] + V_x[\rho(\vec{r})] + V_c[\rho(\vec{r})] \quad (2.21)$$

A fim de se minimizar a energia é usado o método dos multiplicadores de Lagrange:

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon \quad (2.22)$$

Sendo  $\varepsilon$  um multiplicador que representa a energia de um orbital.

$$\frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V_{ext}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V_{cx}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon \quad (2.23)$$

Os termos potenciais podem ser unidos no chamado **potencial de Kohn-Sham**:

$$v^{ks} = V_H + V_{ext} + V_{cx}$$

Tornando a equação variacional:

$$\frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + v^{KS} = \varepsilon \quad (2.24)$$

A partir da equação (2.24) podemos escrever a equação de Kohn-Sham:

$$F^{KS}|\phi_i^{KS}\rangle = \varepsilon|\phi_i^{KS}\rangle \quad (2.25)$$

Onde:

$$F^{KS} = \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + v^{KS}$$

Como o funcional da energia cinética não é um funcional explícito da densidade, devemos usar a regra da cadeia, considerando que ele é um funcional local (demonstrado no apêndice 3):

$$\frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta \rho} \left( \phi^{*KS} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi^{KS} \right) \quad (2.26)$$

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left( \phi^{*KS} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi^{KS} \right) = (\varepsilon - v^{KS}) \frac{\delta}{\delta \phi_i} |\phi^{KS}|^2 \quad (2.27)$$

Integrando a equação (2.27):

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi^{KS} = (\varepsilon - v^{KS}) \frac{|\phi^{KS}|^2}{\phi^{*KS}} \quad (2.28)$$

Sabendo que  $|\phi|^2 = \phi^* \phi$ , a equação acima se torna:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v^{KS} \right) \phi^{KS} = \varepsilon \phi^{KS} \quad (2.29)$$

Por analogia com a equação (2.25), temos que o operador de Kohn-Sham é:

$$F^{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v^{KS} \quad (2.30)$$



O problema agora se resume a uma equação de autovalor que pode ser resolvido por iteração. Multiplicando a equação (2.25) por  $\langle \phi_i^{KS} |$  temos o valor esperado do operador de Kohn-Sham, considerando os orbitais ortonormalizados:

$$\langle \phi_i^{KS} | F^{KS} | \phi_i^{KS} \rangle = \varepsilon \quad (2.31)$$

No entanto, para resolver a equação acima precisamos de uma forma analítica para o potencial de troca e correlação. A DFT usa formas aproximadas de funcionais para esse potencial. No presente trabalho serão usados funcionais híbridos.

Funcionais híbridos são funcionais que combinam uma parte de um funcional aproximado com a expressão de troca exata de Hartree-Fock. Eles conectam um sistema não interagente com um fortemente interagente de forma suave, “conectando” a repulsão entre os elétrons. Esses funcionais consideram, ainda, a energia cinética de correlação.

### 2.2.1. Funcional B3LYP

$$E_{cx}^{B3LYP} = E_{cx}^{PW92} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{PW92}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c E_c^{PW91} \quad (2.32)$$

Onde:

$$\begin{aligned} E_c^{PW91} &= H_0 + H_1 \\ H_0 &= \frac{\phi^3 \beta^2}{2\alpha} \ln \left[ 1 + \frac{2\alpha t^2}{\beta} \left\{ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right\} \right] \\ H_1 &= 16 \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \left[ C_c(r_s) - C_c(0) - \frac{3}{7} C_x \right] \phi^3 t^2 e^{-\frac{100 \phi^4 k_s^2 t^2}{k_F^2}} \\ E_x^{B88} &= 1 + \frac{\left( 4\beta(6\pi^2)^{\frac{2}{3}} \right)}{c[1 + 12\beta(6\pi^2)^{\frac{1}{3}} \sinh^{-1}[2(6\pi^2)^{\frac{1}{3}}]} \\ E_x^{PW92} &= \frac{1}{2} \int \int \frac{\psi_i(r_1) \psi_j(r_2) \psi_j(r_1) \psi_i(r_2)}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2 \\ E_{cx}^{PW92} &= \int u_{cx}[\rho_\alpha, \rho_\beta] d^3 r \end{aligned}$$

### 2.2.2. Funcional PBE0

$$E_{cx}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_x^{HF} + \frac{3}{4}E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (2.33)$$

Onde:

$$E_x^{PBE} = \epsilon_x^{LDA} \left( 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 - \frac{\mu S^2}{\kappa}} \right)$$

$$E_c^{PBE} = \epsilon_c^{LDA} - \gamma \varphi^3 \ln \left[ 1 + \frac{1}{\frac{S^2}{\chi \varphi^2} + \frac{S^4}{\chi \varphi^4}} \right]$$

$$\epsilon_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r}$$

O termo  $\epsilon_c^{LDA}$  não possui uma forma exata. Ele é obtido a partir de parametrizações de resultados teóricos e experimentais.

### 2.3. Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo

O modelo de teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT) se baseia no teorema de Runge-Gross:

*“Existe uma correspondência entre o potencial externo e a densidade eletrônica para sistemas evoluindo a partir de um estado inicial.”*

Em outras palavras, duas densidades evoluindo a partir do mesmo estado inicial sob a influência de dois potenciais externos que diferem entre si por mais de uma constante, são diferentes.

$$V(\vec{r}, t) \neq V'(\vec{r}, t) \rightarrow \rho(\vec{r}, t) \neq \rho'(\vec{r}, t)$$

Esse método se desenvolve de forma muito semelhante ao DFT. No entanto, a energia aqui não se conserva de forma que temos que minimizar a ação, que nada mais é do

que uma grandeza física com dimensões de energia multiplicada por tempo. O teorema de Runge-Gross nos permite escrever:

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Psi[\rho(\vec{r}, t)] \left| i \frac{\delta}{\delta t} - H[\rho(\vec{r}, t)] \right| \Psi[\rho(\vec{r}, t)] \right\rangle \quad (2.34)$$

Minimizamos de forma:

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, t)} = 0 \quad (2.35)$$

Chegamos a uma expressão semelhante a (2.29) de Kohn-Sham:

$$F^{KS}(\vec{r}, t) \phi^{KS} = i \frac{\delta}{\delta t} \phi^{KS} \quad (2.36)$$

Com  $F^{KS}$  da equação (2.30) e  $\rho$  da equação (2.18).

Mais uma vez deve-se usar uma aproximação para o potencial de troca e correlação. A mais usada nesse modelo é tomar a densidade instantânea como a do estado fundamental. Nessa aproximação consideramos que a densidade dependente do tempo não difere muito da densidade do estado fundamental, de modo que podemos usar os mesmos potenciais usados na DFT. Essa aproximação é conhecida como **aproximação adiabática local** (ALDA).

$$V_{cx}^{ALDA} = \frac{\delta}{\delta \rho} [\rho \epsilon_{cx}^{unif}] \quad (2.37)$$

A transição é considerada como uma perturbação causada por um campo eletromagnético oscilatório dependente do tempo. Resolvemos, então, a equação de KS para um sistema independente do tempo, ou seja, não perturbado, e a perturbação em primeira ordem, ou seja, a **resposta linear**. O modelo usa o fato de a resposta linear ter polos discretos na energia de correlação exata do estado excitado do sistema não perturbado, ou seja, a polarizabilidade média, dependente da frequência, descreve a resposta do momento de dipolo a um campo elétrico dependente do tempo. Uma grande vantagem desse método é sua capacidade de calcular propriedades de estados

excitados usando apenas informações de estados fundamentais. (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001)|

A perturbação pode ser escrita como:

$$\zeta = \frac{1}{2}(f e^{-i\omega t} + f^* e^{i\omega t}) \quad (2.38)$$

Onde  $f$  é um funcional de 1 elétron que define o efeito do campo.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivos Gerais

Calcular as forças dos osciladores ópticos para as transições  $d-d$  dos íons complexos hexacianocobaltato(III) e tetracianoniquelato(II) em solução aquosa.

#### 3.2. Objetivos específicos

- Identificar as transições proibidas por dipolo e quais modos normais as tornam vibronicamente permitidas;
- Calcular os momentos de dipolo de transição ao longo dos modos normais dos complexos;
- Simular o espectro eletrônico;
- Identificar qual modo é mais importante para a indução da transição vibrônicas;

### 4. METODOLOGIA

#### 4.1. Teórica

Para a realização dos cálculos no estado fundamental foi empregado o modelo da teoria do funcional da densidade (DFT) e para cálculos de estados excitados foi usado o modelo da teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT). Uma vez que compostos de coordenação são tratados em solução, usou-se o modelo contínuo

polarizável para considerar efeitos de solvente. O soluto é inserido em uma cavidade dentro de um dielétrico que mimetiza o solvente escolhido. O hamiltoniano é descrito como:

$$H_{tot} = H_M + H_{MS} \quad (4.1)$$

Sendo  $H_M$  o hamiltoniano que descreve o soluto, similar ao hamiltoniano no vácuo e  $H_{MS}$  a soma de diferentes operadores de interação entre soluto e solvente. Os operadores que formam  $H_{MS}$  descrevem a energia de solvatação, a qual tem natureza de energia livre ( $\mathcal{G}$ ).

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_{el} + \mathcal{G}_{dis-rep} + \mathcal{G}_{cav} + \mathcal{G}_{mm} \quad (4.2)$$

Onde  $\mathcal{G}_{el}$  considera componentes eletrostáticos,  $\mathcal{G}_{dis-rep}$  considera efeitos de repulsão e dispersão,  $\mathcal{G}_{cav}$  considera a energia necessária para formar a cavidade e  $\mathcal{G}_{mm}$  considera a energia do ponto zero e o movimento vibracional, rotacional e translacional, sendo  $\mathcal{G}_{cav}$  constante desde que a geometria da molécula não mude. A distribuição de cargas do soluto gera um campo elétrico que perturba o regime de resposta linear do dielétrico. O tratamento para este tipo de resposta é baseado na expansão da função deslocamento do dielétrico ( $\vec{D}$ ) até primeira ordem: (COSSI et al., 2001; LAAGE I. et al., 2007)

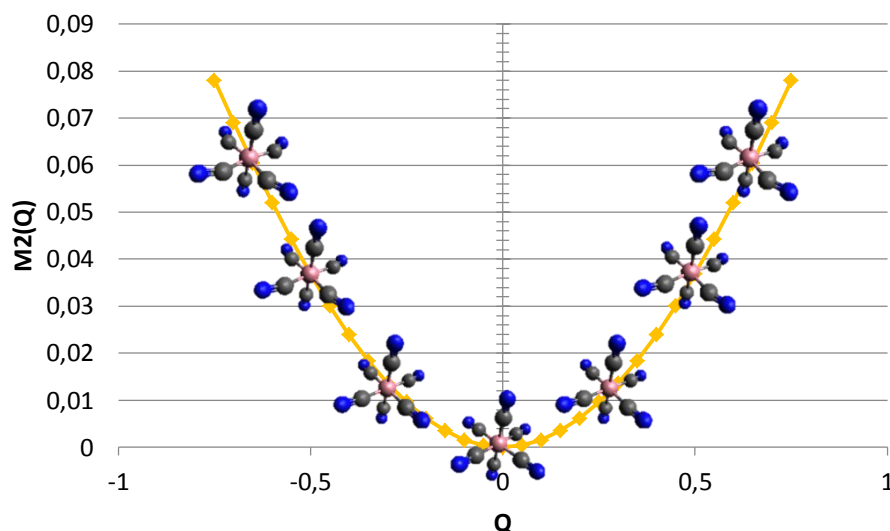
$$\vec{D} = (\epsilon + 4\pi\chi E^2)\vec{E} \quad (4.3)$$

Para os cálculos no estado fundamental foi usado o funcional B3LYP e a base 6-311+G\*. Já para o estado excitado foram testados os funcionais B3LYP e PBE0 nas bases 6-311+G\* e def2-TZVP.

Uma vez calculada a geometria de equilíbrio e as frequências dos modos normais, foi feita uma análise para se definir quais modos contribuem para a transição vibrônica. Essa avaliação foi feita através da equação (1.2). Olhando para a tabela de caracteres dos grupos pontuais dos complexos foi possível obter a representação de  $\vec{r}$ . Conhecendo também as representações dos níveis eletrônicos e sabendo que o nível vibrônico fundamental deve ter representação totalmente simétrica, (COTTON, 1990) foi possível, através de um simples produto direto de representações, determinar os modos que induzem as transições vibrônicas. Uma vez que esses tenham sido definidos, foram feitos deslocamentos ao longo de cada modo, tomando o modo normalizado como

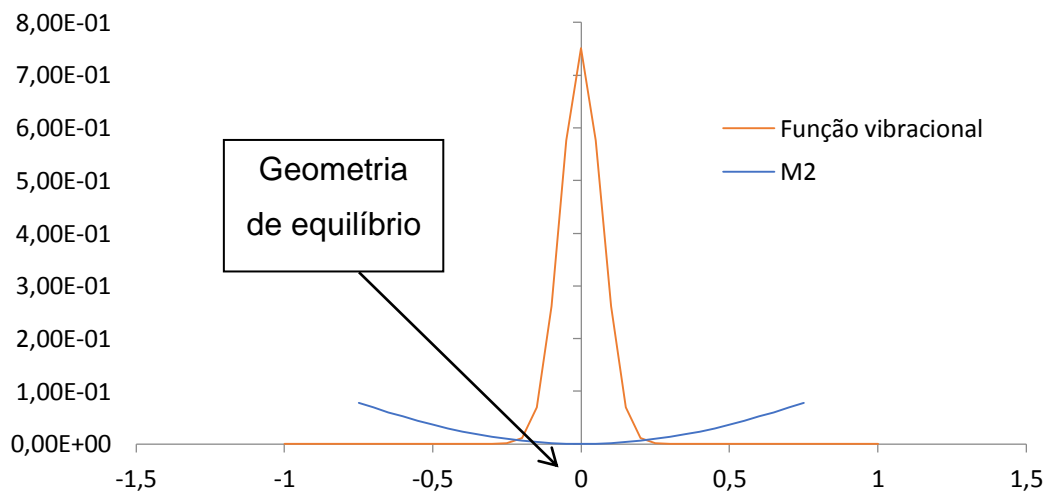
deslocamento máximo, e calculado, para cada um desses deslocamentos, o momento de dipolo de transição ( $M^2$ ). Por fim, foi feito um gráfico de  $M^2$  versus deslocamento na coordenada normal, exemplificado na **Figura 1**, e a partir da equação polinomial resultante do fit desse gráfico aplicada na equação (2.11) foram calculadas as forças de oscilador óptico. A FOO total é a soma das FOO para cada deslocamento.

**Figura 1** - Exemplo de gráfico de  $M^2$  vs deslocamento com algumas frações de deslocamento ilustradas ao longo do gráfico.



Os pontos mais perto da geometria de equilíbrio são priorizados porque a medida que o deslocamento aumenta, entra na região onde a função vibracional cai a zero, fazendo com que a multiplicação do momento de dipolo toda vá a zero também. Sendo assim, os valores de  $M^2$  onde o integrando já é nulo importam pouco.

**Figura 2** - Demonstração da função vibracional e momento de dipolo de transição



## **4.2. Experimental**

### **4.2.1. Hexacianocobaltato(III) de potássio**

A síntese foi feita a partir de uma solução de cloreto de cobalto(II) hexahidratado ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 1,78 g; 7,50 mmol) em água (19,00 mL) e de uma solução de cianeto de potássio (KCN – 3,00 g; 46,07 mmol) em água (12,50 mL). A solução de KCN foi adicionada à solução de cobalto e agitado até completa dissolução. Uma vez solubilizado, a solução foi levada a ebulição por 15 minutos e, ainda quente, foi filtrada. Os cristais se formaram no resfriamento. Eles foram, então, lavados com  $\text{H}_2\text{O}$  gelada. Por fim, a solução restante foi concentrada a fim de se obter mais cristais, que foram filtrados e lavados. Todo o cristal obtido foi recristalizado em água. O rendimento da reação foi de 75%.

### **4.2.2. Tetracianoniquelato(II) de potássio**

A síntese foi feita a partir de uma solução de sulfato de níquel (II) hexahidratado ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 5,47 g; 20,80 mmol) em água (6,00 mL) e de uma solução de cianeto de potássio (KCN – 6,00 g; 92,14 mmol) em água (10,00 mL). A solução de KCN foi adicionada à solução de níquel e agitado até completa dissolução. Uma vez solubilizado, a solução foi levada a ebulição até a formação e ressolubilização de cristais. Ao resfriar a solução, os cristais reapareceram e foram lavados em água. O rendimento da reação foi de 95%.

### **4.2.3. Espectros eletrônicos**

Os espectros eletrônicos foram obtidos em um espectrofotômetro Agilent, modelo 8453, com detector de arranjo de diodos, com resolução de 1 nm. A radiação ultravioleta é produzida por uma lâmpada de deutério, enquanto a radiação de luz visível é produzida por uma lâmpada com filamento de tungstênio.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Hexacianocobaltato(III)

O primeiro passo foi otimizar a geometria do complexo. As distâncias e ângulos de ligação encontrados podem ser vistos na **Tabela 1**:

**Tabela 1** - Resultados para a otimização de geometria encontrada em diferentes bases usando o funcional B3LYP.

	Co-C	C-N	Co-C-N	C-Co-C
<b>Experimental</b> (IWATA; SAITO, 1973)	1,894	1,157	177,43	90,25
<b>6-311+G*</b> <b>Solução</b>	1,925	1,165	179,9	90
<b>Vácuo</b>	1,954	1,168	180	90
<b>aug-cc-pVDZ</b>	1,928	1,172	179,9	90
<b>aug-cc-pVTZ</b>	1,926	1,161	179,9	90

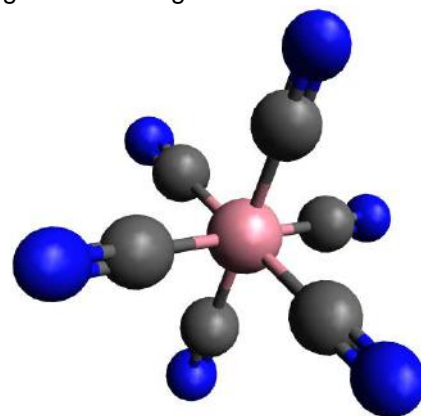
Os resultados obtidos nas diferentes bases não diferem muito entre si, dificultando, portanto, uma escolha baseada na qualidade deles. No entanto, o tempo de cálculo da base 6-311+G\* foi consideravelmente menor que das outras, diminuindo o custo computacional. Por isso, essa foi a base escolhida para prosseguir o trabalho. Mais tarde foi feita, ainda, uma comparação entre os funcionais B3LYP e PBE0 usando a mesma base. Os resultados são mostrados na **Tabela 2**.

**Tabela 2** - Resultado comparativo da otimização nos funcionais B3LYP e PBE0.

	Co-C	C-N	Co-C-N	C-Co-C
<b>Experimental</b>	1,894	1,157	177,43	90,25
<b>B3LYP</b>	1,925	1,165	179,9	90
<b>PBE0</b>	1,900	1,164	179,9	90

Os valores nesse funcional variam muito pouco em relação ao encontrado com o B3LYP. Essa variação pode ser considerada insignificante a ponto de, para fins de

**Figura 3** - Estrutura otimizada do complexo. A imagem foi girada para que seja possível ver todos os ligantes na imagem.





comparação, e para garantir que qualquer mudança no resultado seja causada pela transição em si, e não por mudanças de geometria, ambos os sistemas tiveram suas geometrias otimizadas com o funcional B3LYP e a base 6-311+G\*. Esses dois funcionais foram escolhidos para teste com base na literatura analisada (ADAMO; BARONE, 1999, 2000; ANDRUNIÓW et al., 2008; AUTSCHBACH; BOULET et al., 2001; CARICATO et al., 2010; DANIEL, 2003; GORELSKY; LEVER, 2001; GRIMME; NEESE, 2007; HOLLAND; GREEN, 2010; JACQUEMIN et al., 2010; JAWORSKA; LODOWSKI, 2003; MARTÍNEZ et al., 2010; TOZER; HANDY, 2000; VAN GISBERGEN et al., 2002; VLČEK; ZÁLIŠ, 2007) que prevê que os dois funcionam bem para descrição de transições *d-d* de metais de transição.

O passo seguinte foi o cálculo das frequências de vibração da molécula. Sabendo que o número de modos normais de vibração de uma molécula não linear pode ser obtido pela expressão  $3N - 6$ , sendo  $N$  o número de átomos do sistema, teremos para esse complexo  $3 * (13) - 6 = 33$  modos. Para saber quais deles são capazes de induzir a transição vibrônica é feita uma análise através da equação (1.2):

$$M = \langle \psi'_e \chi'_z | \vec{r} | \chi_z \psi_e \rangle$$

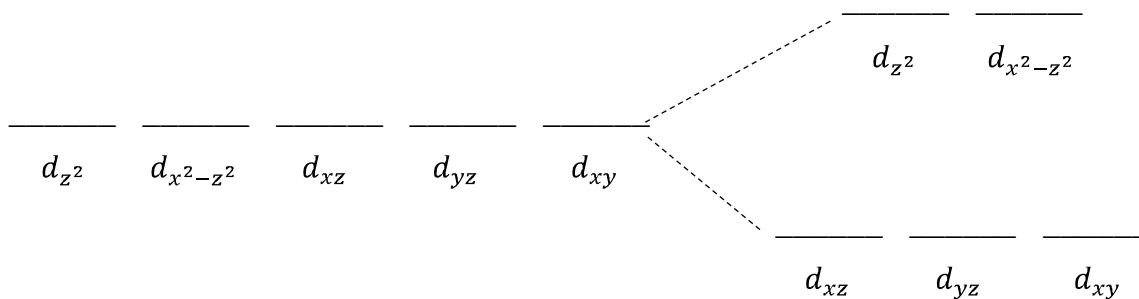
A partir da tabela de caracteres do grupo pontual do complexo podemos tirar a representação irredutível do vetor momento de dipolo, representado na expressão por  $\mu$  e fazer o produto direto dele pelas representações irredutíveis das funções eletrônicas e vibracionais.

**Tabela 3** - Tabela de caracteres para o grupo pontual  $O_h$ . Adaptado de WebQC.org.

Oh	E	8C <sub>3</sub>	6C <sub>2</sub>	6C <sub>4</sub>	3C <sub>2</sub> = (C <sub>4</sub> ) <sup>2</sup>	i	6S <sub>4</sub>	8S <sub>6</sub>	3σ <sub>h</sub>	6σ <sub>d</sub>	linear, rotação	quadrático
A <sub>1g</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> , R <sub>z</sub>	x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup> +z <sup>2</sup>
A <sub>2g</sub>	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		2z <sup>2</sup> -x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup>
E <sub>g</sub>	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		xz, yz, xy
T <sub>1g</sub>	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1		
T <sub>2g</sub>	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		
A <sub>1u</sub>	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A <sub>2u</sub>	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	x, y, z	
E <sub>u</sub>	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T <sub>1u</sub>	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1		
T <sub>2u</sub>	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

A figura 3 mostra o desdobramento dos orbitais d obtido pelo cálculo na geometria de equilíbrio.

**Figura 4** - Orbitais d desdobrados em um campo octaédrico



Sabendo que o nível vibracional fundamental tem representação totalmente simétrica e substituindo tudo na equação (1.2), fazendo o produto direto, temos:

$$\begin{aligned} \langle T_{2g} A_{1g} | T_{1u} | \chi_z E_g \rangle \\ T_{2g} \times E_g &= T_{1g} + T_{2g} \\ T_{1g} \times T_{1u} &= A_{1u} + E_u + T_{1u} + T_{2u} \\ T_{2g} \times T_{1u} &= A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u} \end{aligned}$$

O integrando só resultará na representação totalmente simétrica se o produto das funções vibracionais for igual às representações resultantes mostradas acima e, como a função vibracional inicial tem representação  $A_{1g}$  o produto será igual à representação da função vibracional final.

$$\chi_z = A_{1u} + A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$$

Na **Tabela 5**, é possível ver as frequências obtidas para o complexo.

**Tabela 4** - Valores de frequência obtidos para o complexo hexacianocobaltato(III)

Modo	Simetria	Frequência
01	$T_{2u}$	82,9469
02	$T_{2u}$	82,9469

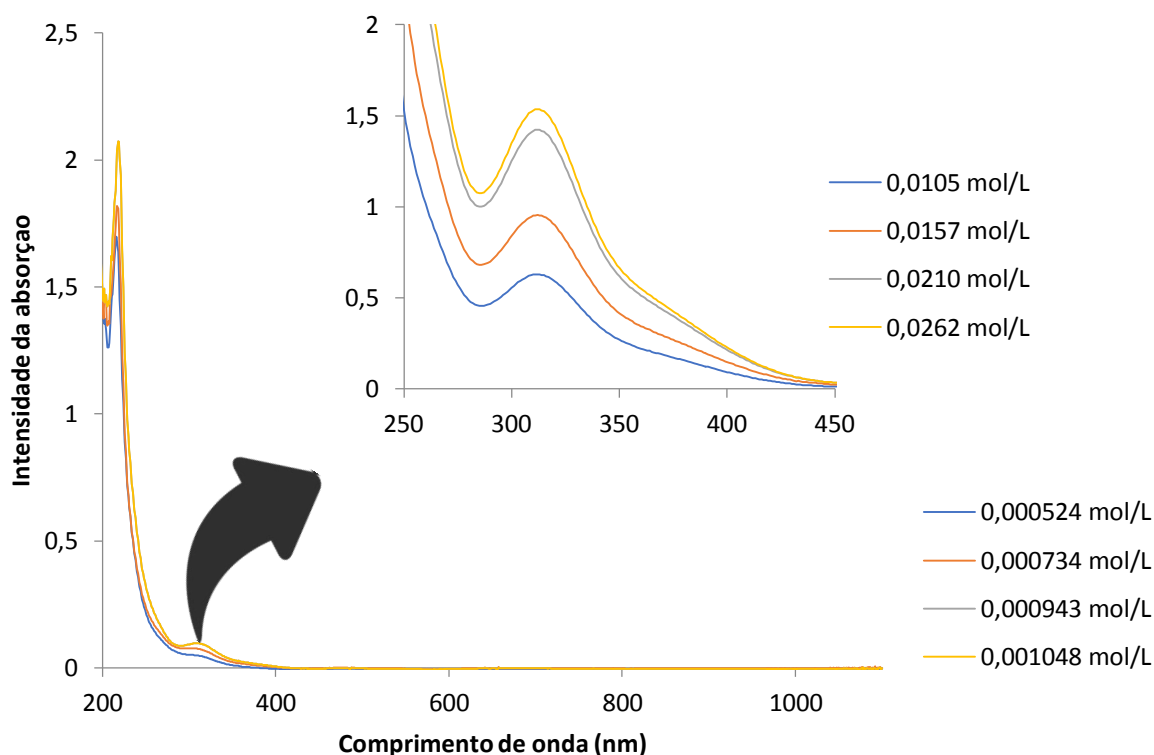
03	$T_{2u}$	82,9469
04	$T_{2g}$	107,1855
05	$T_{2g}$	107,1855
06	$T_{2g}$	107,1844
07	$T_{1u}$	123,3298
08	$T_{1u}$	123,3298
09	$T_{1u}$	123,3298
10	$T_{1g}$	328,789
11	$T_{1g}$	328,789
12	$T_{1g}$	328,789
13	$E_g$	365,7852
14	$E_g$	365,7852
15	$A_{1g}$	371,1490
16	$T_{1u}$	385,2767
17	$T_{1u}$	385,2767
18	$T_{1u}$	385,2767
19	$T_{2u}$	437,0675
20	$T_{2u}$	437,0675
21	$T_{2u}$	437,0675
22	$T_{2g}$	477,0154
23	$T_{2g}$	477,0154
24	$T_{2g}$	477,0154
25	$T_{1u}$	550,1278
26	$T_{1u}$	550,1278

27	$T_{1u}$	550,1278
28	$T_{1u}$	2198,7101
29	$T_{1u}$	2198,7101
30	$T_{1u}$	2198,7101
31	$E_g$	2202,6732
32	$E_g$	2202,6732
33	$A_{1g}$	2221,5155

O fato de todas as frequências estarem positivas comprovam que a geometria de equilíbrio atingiu o seu mínimo.(JENSEN, 2007) Existem 18 modos com simetria compatível com indução das transições vibrônicas. Para os cálculos em cada um desses modos foram testados três métodos diferentes, variando a base e o funcional.

O espectro eletrônico do complexo foi medido a fim de servir de comparativo para os resultados obtidos. Ele é mostrado na figura 6:

**Figura 5 - Espectro eletrônico experimental do complexo hexacianocobaltato(III) de potássio**



Segundo a literatura, a banda de maior intensidade em torno de 200 nm no espectro é atribuída à uma transição de transferência de carga (TC) metal-ligante. (MISKOWSKI et al., 1979; VIAENE et al., 1979) Além dela são atribuídas duas outras dos tipos  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g} (t_{2g} \rightarrow e_g)$  em 311 nm e  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g} (t_{2g} \rightarrow e_g)$  259 nm, encoberta pela banda de transferência de carga. (MISKOWSKI et al., 1979; VIAENE et al., 1979) Acredita-se que a intensidade da absorção nesse comprimento de onda seja maior que a intensidade em de absorção em 311 nm, uma vez que a a banda está subindo. No entanto, essa afirmação não pode ser feita com 100% de certeza. É possível ver, ainda um pequeno ombro do lado de maior comprimento de onda. O artigo de Miskowski (MISKOWSKI; GRAY, 1985) testou a possibilidade de atribuí-lo a impurezas causada por  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ou a um possível produto de fotossustituição  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ . A impureza de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  é facilmente descartada pois deveria mostrar uma banda característica em 416 nm, o que não é o caso. Já o produto  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  teria sua banda em 380 nm. No entanto, foram feitos testes usando diferentes amostras e neles foi percebido que o ombro não variava de intensidade, descartando a possibilidade dele estar sendo formado, uma vez que sua concentração deveria variar. A esse pequeno ombro foi, então, atribuída a transição do tipo  $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}$ . Esse produto de foto substituição pode ser obtido quando no complexo é irradiada luz no comprimento de onda das transições de campo ligante. (SCANDOLA; SCANDOLA, 1971) As duas transições  $t_{2g} \rightarrow e_g$  descritas pela literatura fazem sentido ao olharmos o produto  $T_{2g} \times E_g = T_{1g} + T_{2g}$ , que mostra que transições do tipo  $T_{2g} \rightarrow E_g$  podem assumir duas simetrias sendo, conseqüentemente, duas transições diferentes.

### 5.1.1. Funcional: B3LYP; Base: 6-311+G\*

Os resultados dos cálculos TDDFT na geometria de equilíbrio para as transições  $t_{2g} \rightarrow e_g$  são mostrados na **Tabela 6**. Como estão na geometria de equilíbrio, as forças obtidas são obtidas apenas pelas transições verticais. Seus valores sendo zero mostram que essas transições são, de fato, proibidas.

**Tabela 5** - Energias e forças do oscilador óptico das transições d-d.

Transição	Energia (eV)	Comprimento de onda (nm)	Força do oscilador óptico
1	3,7753	328,4089	0,00
2	3,7753	328.4089	0,00
3	3,7753	328.4089	0,00
4	4,5230	274.1194	0,00
5	4,5230	274.1194	0,00
6	4,5230	274.1194	0,00

As seis transições são divididas em dois grupos de três transições degeneradas cada. Sendo assim, a soma das três transições de menor energia (maior comprimento de onda) serão chamadas, daqui pra frente, de transição  $A_{1g} \rightarrow T_{1g}$  e as três de maior energia (menor comprimento de onda) serão chamadas de transição  $A_{1g} \rightarrow T_{2g}$ .

Foram tomados os 18 modos cuja simetria é capaz de induzir a transição vibrônica e neles foram feitos os deslocamentos. A partir dos resultados foram feitos os gráficos de  $M^2$  versus deslocamento e neles foi fitado um polinômio de grau adequado aos valores. Foram usados polinômios de grau 2, 4, 6 e 8, de acordo com o que melhor os descrevia. As tabelas mostrando as FOO encontradas para cada um dos modos em cada uma das transições podem ser encontradas no apêndice I. Elas serão divididas por transição por questões de organização. Os modos são numerados de acordo com o apontado na **Tabela 5**. A FOO total obtida a partir da soma de todos os modos para cada transição é mostrada na **Tabela 6**.

**Tabela 6** - Soma das FOO de todos os modos normais para cada uma das transições  $T_{2g} \rightarrow e_g$

Transição 1	$A_{1g} \rightarrow T_{1g}$	$1,1956 \times 10^{-3}$
Transição 2	$A_{1g} \rightarrow T_{1g}$	$1,0683 \times 10^{-2}$
Transição 3	$A_{1g} \rightarrow T_{1g}$	$1,0048 \times 10^{-2}$
Transição 4	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	$8,8119 \times 10^{-4}$
Transição 5	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	$2,1866 \times 10^{-2}$
Transição 6	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	$2,5415 \times 10^{-2}$

A soma das FOO para os dois grupos de transições degeneradas temos o resultado mostrado na **Tabela 7**.

**Tabela 7** - FOO somadas obtidas a partir do funcional B3LYP e base 6-311+G\*

	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	$A_{1g} \rightarrow T_{1g}$
FOO	0,02	0,05

O resultado encontrado não condiz com o que era esperado de acordo com o observado no espectro experimental, uma vez que nem a relação qualitativa entre elas é concordante. Sendo assim, foi tentado um novo funcional, com a mesma base.

### 5.1.2. Funcional: PBE0; Base: 6-311+G\*

Os resultados obtidos na geometria de equilíbrio são mostrados na **Tabela 8**. O tempo de cálculo com esse funcional foi relativamente menor, e isso é reflexo da simplicidade da expressão mostrada acima em comparação com do B3LYP.

**Tabela 8** - Energias e FOO das transições na geometria de equilíbrio obtidas pelo funcional PBE0 e base 6-311+G\*.

Transição	Energia (eV)	Comprimento de onda (nm)
1	3,7753	328,4089
2	3,7753	328,4089
3	3,7753	328,4089
4	4,5230	274.1194
5	4,5230	274.1194
6	4,5230	274.1194

Mais uma vez observa-se que as transições são proibidas e divididas em dois grupos degenerados. As tabelas mostrando os resultados dos cálculos nos deslocamentos são mostradas no apêndice. Na **Tabela 9** é mostrada a soma das FOO de todos os modos para cada transição.

**Tabela 9** - Soma das FOO de todos os modos normais para cada uma das transições  $t_{2g} \rightarrow e_g$

Transição 1	$A_{1g} \rightarrow T_{1g}$	$1,0240 \times 10^{-1}$
Transição 2	$A_{1g} \rightarrow T_{1g}$	$6,2606 \times 10^{-3}$
Transição 3	$A_{1g} \rightarrow T_{1g}$	$1,7108 \times 10^{-3}$
Transição 4	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	$2,0679 \times 10^{-3}$
Transição 5	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	$1,3582 \times 10^{-1}$
Transição 6	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	$1,1004 \times 10^{-2}$

As FOO somadas para as diferentes transições são mostradas na **Tabela 10**:

**Tabela 10** - FOO somadas obtidas a partir do funcional PBE0 e base 6-311+G\*

	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	$A_{1g} \rightarrow T_{1g}$
FOO	0,08	0,18



Mais uma vez o resultado está qualitativamente errado, o que pode ser um indicativo de que o problema esteja na base e não no funcional usado. Sendo assim, foi feito um novo teste usando o mesmo funcional, mas uma base diferente.

### 5.1.3. Funcional: PBE0; Base: def2-TZVP

Os resultados obtidos na geometria de equilíbrio são mostrados na **Tabela 11**.

**Tabela 11** - Energias e FOO na geometria do equilíbrio obtidos na base PBE0 e base def2TZVP

Transição	Energia (eV)	Comprimento de onda (nm)	Força do oscilador óptico
1	3,7139	333.83	0,00
2	3,7753	333.83	0,00
3	3,7753	333.83	0,00
4	4.4838	276.52	0,00
5	4.4838	276.52	0,00
6	4.4838	276.52	0,00

O resultado continua consistente com o esperado para as energias e as FOO continuam mostrando que as transições são proibidas.

**Tabela 12** - FOO somadas obtidas a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP

	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	$A_{1g} \rightarrow T_{1g}$
FOO	0,10	0,07

Dessa vez o resultado qualitativo confere com o esperado quando olhamos o espectro experimental, uma vez que a transição de menor comprimento de onda apresentou FOO maior que a de maior comprimento.

### 5.1.4 Transferência de carga

A fim de tentar descrever o espectro completo foi considerada, ainda, a transição de transferência de carga, com energia imediatamente superior a essas. Foram avaliadas as primeiras transições, caracterizada como uma transição  $T_{1u} \rightarrow E_g$ , ou seja, uma transição de transferência de carga ligante-metal, contrariando o que havia sido reportado na literatura anteriormente.

A mesma análise feita para as transições de campo ligante é refeita aqui:

$$\begin{aligned} \langle T_{1u} A_{1g} | T_{1u} | \chi_z E_g \rangle \\ T_{1u} \times E_g &= T_{1u} + T_{2u} \\ T_{1u} \times T_{1u} &= A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} \\ T_{2u} \times T_{1u} &= A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} \\ \chi_z &= A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} \end{aligned}$$

Existem 15 modos com as simetrias  $A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$  capazes de induzir as transições. Neles foram feitos os deslocamentos. Os resultados na geometria de equilíbrio são mostrados na **Tabela 13** - Energias e FOO obtidas na geometria de equilíbrio para as transições de transferência de carga.

**Tabela 13** - Energias e FOO obtidas na geometria de equilíbrio para as transições de transferência de carga

Transição	Energia (eV)	Comprimento de onda (nm)	Força do oscilador óptico
1	6.2674	197.82	0,00
2	6.2674	197.82	0,00
3	6.2674	197.82	0,00

O resultado da soma das FOO para todos os 15 modos previstos pela expressão (1.2) de cada uma das três transições é mostrado na **Tabela 14**.

**Tabela 14** - Soma das FOO de todos os modos normais para cada uma das transições  $T_{1u} \rightarrow E_g$

Transição 7	$T_{1g} \rightarrow E_g$	1,0237
Transição 8	$T_{1g} \rightarrow E_g$	1,6522
Transição 9	$T_{1g} \rightarrow E_g$	$9,3596 \times 10^{-1}$

Foi observado, por ultimo, que haviam outros modos capazes de induzir as transições que não apenas os previstos pela expressão (1.2), de simetria  $T_{1u}$  e  $T_{2u}$ . A soma das FOO encontradas nesses modos são mostradas abaixo. Sendo assim, todos os 33 modos foram indutores, apesar de por razões diferentes.

**Tabela 15** - Soma das FOO de todos os modos normais para cada uma das transições  $T_{1u} \rightarrow E_g$

Transição 7	$T_{1g} \rightarrow E_g$	$5,8517 \times 10^{-1}$
Transição 8	$T_{1g} \rightarrow E_g$	$6,8630 \times 10^{-1}$
Transição 8	$T_{1g} \rightarrow E_g$	$1,7977 \times 10^{-1}$

A soma das FOO considerando todos os modos é mostrada na **Tabela 16**:

**Tabela 16** - Soma das FOO para as transições de transferência de carga

TC	
FOO	5,06

A fim de tentar entender essa nova contribuição de modos não esperados foram analisadas as simetrias das distorções causadas por cada modo, mostradas na **Tabela 17**. Algumas dessas distorções levaram o complexo para um subgrupo do grupo de pontos  $O_h$  e, se nesse subgrupo não houver a proibição da transição, ela ocorrerá normalmente, contribuindo para a intensidade da banda. Na **Tabela 18** é mostrada a conversão de caracteres irreduzíveis do grupo  $O_h$  para os seus subgrupos encontrados nos modos normais do complexo.

**Tabela 17** - Simetrias assumidas pelo complexo devido as distorções de cada modo normal.

MODO	SIMETRIA MODO	SIMETRIA COMPLEXO
<b>equilíbrio</b>	-	O <sub>h</sub>
<b>1</b>	<b>T<sub>2u</sub></b>	<b>D<sub>2d</sub></b>
<b>2</b>	<b>T<sub>2u</sub></b>	<b>C<sub>2v</sub></b>
<b>3</b>	<b>T<sub>2u</sub></b>	<b>C<sub>2v</sub></b>
<b>4</b>	T <sub>2g</sub>	C <sub>i</sub>
<b>5</b>	T <sub>2g</sub>	C <sub>i</sub>
<b>6</b>	<b>T<sub>2g</sub></b>	<b>D<sub>4h</sub></b>
<b>7</b>	T <sub>1u</sub>	C <sub>s</sub>
<b>8</b>	T <sub>1u</sub>	C <sub>1</sub>
<b>9</b>	T <sub>1u</sub>	C <sub>1</sub>
<b>10</b>	T <sub>1g</sub>	C <sub>i</sub>
<b>11</b>	T <sub>1g</sub>	C <sub>i</sub>
<b>12</b>	T <sub>1g</sub>	D <sub>2h</sub>
<b>13</b>	<b>E<sub>g</sub></b>	<b>C<sub>2h</sub></b>
<b>14</b>	<b>E<sub>g</sub></b>	<b>C<sub>2h</sub></b>
<b>15</b>	A <sub>1g</sub>	D <sub>2h</sub>
<b>16</b>	T <sub>1u</sub>	C <sub>s</sub>
<b>17</b>	T <sub>1u</sub>	C <sub>s</sub>
<b>18</b>	<b>T<sub>1u</sub></b>	<b>C<sub>4v</sub></b>
<b>19</b>	<b>T<sub>2u</sub></b>	<b>D<sub>2d</sub></b>
<b>20</b>	T <sub>2u</sub>	C <sub>s</sub>
<b>21</b>	T <sub>2u</sub>	C <sub>s</sub>

<b>22</b>	<b>T<sub>2g</sub></b>	<b>C<sub>i</sub></b>
<b>23</b>	<b>T<sub>2g</sub></b>	<b>C<sub>i</sub></b>
<b>24</b>	<b>T<sub>2g</sub></b>	<b>D<sub>4h</sub></b>
<b>25</b>	<b>T<sub>1u</sub></b>	<b>D<sub>2d</sub></b>
<b>26</b>	<b>T<sub>1u</sub></b>	<b>C<sub>1</sub></b>
<b>27</b>	<b>T<sub>1u</sub></b>	<b>C<sub>s</sub></b>
<b>28</b>	<b>T<sub>1u</sub></b>	<b>C<sub>s</sub></b>
<b>29</b>	<b>T<sub>1u</sub></b>	<b>C<sub>4v</sub></b>
<b>30</b>	<b>T<sub>1u</sub></b>	<b>C<sub>s</sub></b>
<b>31</b>	<b>E<sub>g</sub></b>	<b>C<sub>2h</sub></b>
<b>32</b>	<b>E<sub>g</sub></b>	<b>C<sub>2h</sub></b>
<b>33</b>	<b>A<sub>1g</sub></b>	<b>D<sub>2h</sub></b>

**Tabela 18** - Conversão dos caracteres do grupo de pontos *O<sub>h</sub>* ao diminuir sua simetria para seus subgrupos. Adaptado de (COTTON, 1990)

<b>O<sub>h</sub></b>	<b>D<sub>4h</sub></b>	<b>D<sub>2d</sub></b>	<b>C<sub>4v</sub></b>	<b>C<sub>2v</sub></b>	<b>C<sub>2h</sub></b>
<b>A<sub>1g</sub></b>	A <sub>1g</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>g</sub>
<b>A<sub>2g</sub></b>	B <sub>1g</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>g</sub>
<b>E<sub>g</sub></b>	A <sub>1g</sub> + B <sub>1g</sub>	A <sub>1</sub> + B <sub>1</sub>	A <sub>1</sub> + B <sub>1</sub>	A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> + B <sub>g</sub>
<b>T<sub>1g</sub></b>	A <sub>2g</sub> + E <sub>g</sub>	A <sub>2</sub> + E	A <sub>2</sub> + E	A <sub>2</sub> + B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> + 2B <sub>g</sub>
<b>T<sub>2g</sub></b>	B <sub>2g</sub> + E <sub>g</sub>	B <sub>2</sub> + E	B <sub>2</sub> + E	A <sub>1</sub> + B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub>	2A <sub>g</sub> + B <sub>g</sub>
<b>A<sub>1u</sub></b>	A <sub>1u</sub>	B <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>u</sub>
<b>A<sub>2u</sub></b>	B <sub>1u</sub>	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	B <sub>u</sub>
<b>E<sub>u</sub></b>	A <sub>1u</sub> + B <sub>1u</sub>	A <sub>1</sub> + B <sub>1</sub>	A <sub>2</sub> + B <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub>	A <sub>u</sub> + B <sub>u</sub>
<b>T<sub>1u</sub></b>	A <sub>2u</sub> + E <sub>u</sub>	B <sub>2</sub> + E	A <sub>1</sub> + E	A <sub>1</sub> + B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub>	A <sub>u</sub> + 2B <sub>u</sub>
<b>T<sub>2u</sub></b>	B <sub>2u</sub> + E <sub>u</sub>	A <sub>2</sub> + E	B <sub>1</sub> + E	A <sub>2</sub> + B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub>	2A <sub>u</sub> + B <sub>u</sub>

Os modos que não possuem os subscritos g ou u não possuem centro de inversão e, por isso, são automaticamente permitidos, uma vez que a regra de Laporte não se aplica a eles. Para os demais é novamente usada a expressão (1.2) a fim de se saber quais desses permitem a transição.

$$\begin{array}{lcl}
 D_{4h} & \begin{array}{l} T_{1u} = A_{2u} + E_u \\ A_{1g} = A_{1g} \\ T_{2g} = B_{2g} + E_g \\ E_g = A_{1g} + B_{1g} \end{array} & \begin{array}{l} \langle (A_{2u} + E_u) A_{1g} | (A_{2u} + E_u) | (B_{2g} + E_g) (A_{1g} + B_{1g}) \rangle \\ (A_{2u} + E_u) \times (A_{1g} + B_{1g}) = A_{2u} + B_{2u} + E_u \\ (A_{2u} + B_{2u} + E_u) \times (B_{2g} + E_g) = B_{1g} + E_u + A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u} \\ (B_{1g} + E_u + A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u}) \times (A_{2u} + E_u) \\ = B_{2u} + E_u + E_g + A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} \end{array}
 \end{array}$$

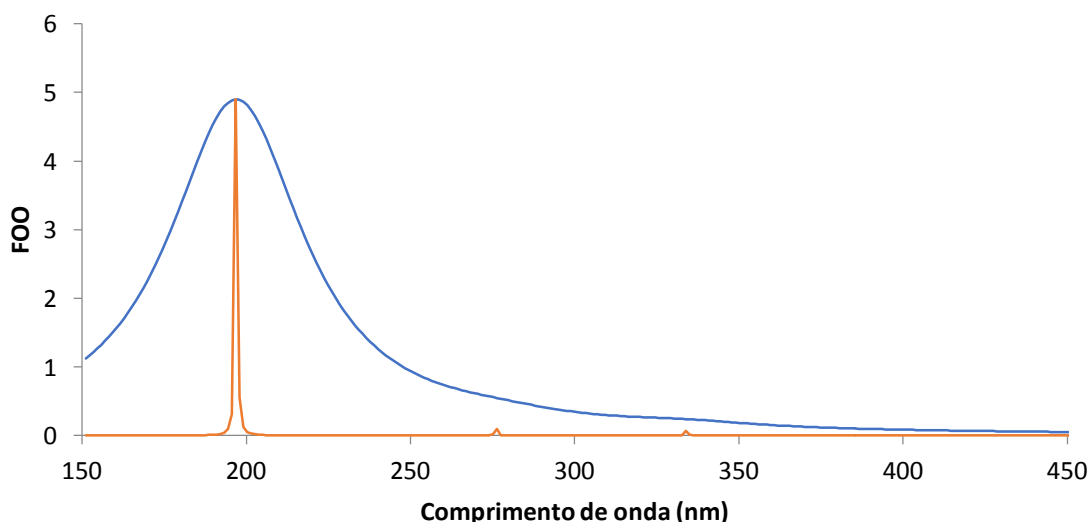
O modo  $A_{1g}$  totalmente simétrico está presente, indicando que a transição é permitida.

$$\begin{array}{lcl}
 C_{2h} & \begin{array}{l} T_{1u} = A_u + 2B_u \\ A_{1g} = A_g \\ E_g = A_g + B_g \end{array} & \begin{array}{l} \langle (A_u + 2B_u) A_g | (A_u + 2B_u) | (A_g + B_g) (A_g + B_g) \rangle \\ (A_u + 2B_u) \times (A_u + 2B_u) = A_g + B_g \\ (A_g + B_g) \times (A_g + B_g) = A_g + B_g \end{array}
 \end{array}$$

O modo  $A_g$  totalmente simétrico está presente, indicando que a transição é permitida.

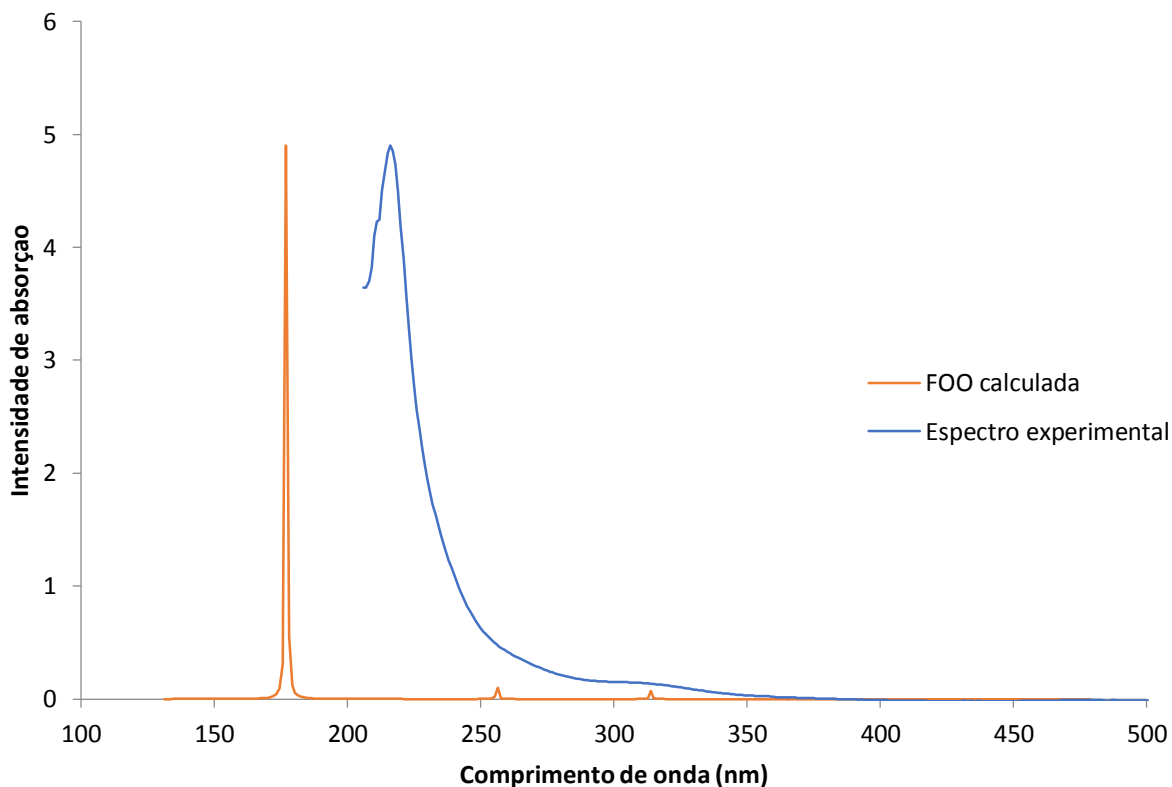
A partir dos dados mostrados até aqui foi feita uma simulação de espectro usando lorentzianas.

**Figura 6 - Simulação do espectro usando Lorentzianas**



O espectro simulado mostra bastante semelhança com o espectro experimental: uma banda muito intensa majoritariamente caracterizada como transferência de carga e uma menos intensa majoritariamente caracterizada como  $d-d$ . No entanto nenhuma das duas bandas são transições puras e uma influencia na intensidade da outra. Essa característica pode ser vista na **Figura 6**, pela intensidade maior da lorentzianas alargada, onde as bandas se superpõem. Conforme esperado, aqui não é observado o pequeno ombro, uma vez que as transições singleto-triplete não foram consideradas no cálculo.

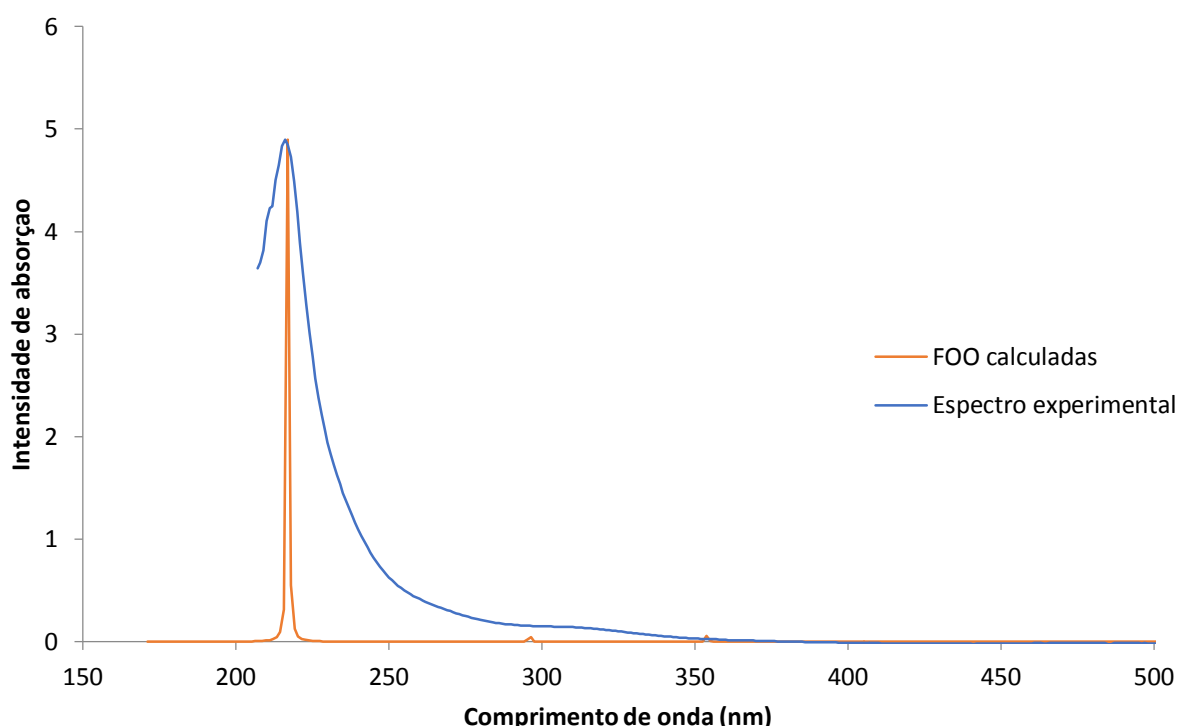
**Figura 7-** Comparação do espectro simulado com o espectro experimental coincidindo as bandas  $d-d$  para o complexo hexacianocobaltato(III)



O espectro simulado foi normalizado para que suas alturas coincidissem para melhor visualização. Além disso, o simulado foi deslocado em 20 nm no sentido de menor comprimento de onda, o que pode ser considerado um deslocamento pequeno e aceitável considerando o método utilizado. Com esse deslocamento, as bandas simuladas ficaram em 313 e 256 nm, resultado bastante compatível com os experimentais encontrados na literatura 311 e 259 nm. A banda de transferência de carga não foi tão bem descrita, o que pode ter sido causado pela escolha de um funcional que não descreve muito bem esse tipo de transição. Mesmo sabendo dessa

falha do funcional, ele ainda assim foi o escolhido por representar bem as transições  $d-d$ , que eram o foco do trabalho. Podemos fazer, ainda, essa comparação entre os espectros fazendo coincidir a banda de maior intensidade, deslocando 20 nm para maior comprimento de onda. As principais características do espectro experimental puderam ser descritas pelos cálculos realizados.

**Figura 8** - Comparação entre os espectros simulado e experimental coincidindo a banda de maior intensidade para o complexo hexacianocobaltato(III)



É importante ressaltar que, apesar de não haver nenhuma banda aparente na região do visível, o complexo apresenta cor, o que pode ser explicado pelo fato de que sua banda de maior comprimento de onda ainda possui uma pequena intensidade acima de 400 nm, causada pelo pequeno ombro que faz com que a intensidade caia suavemente. Isso faz com que a cor exista, mas seja um amarelo bem claro.

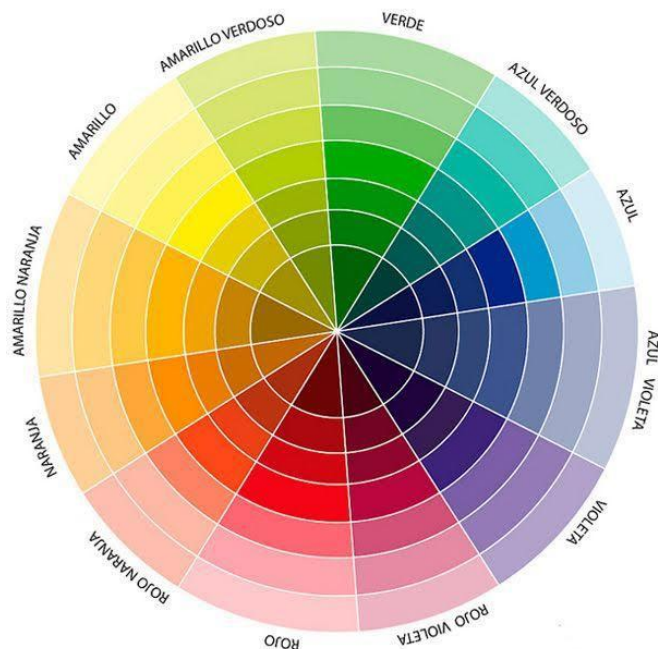
**Figura 9** - Imagem do complexo hexacianocobaltato(III) de potássio sintetizado.





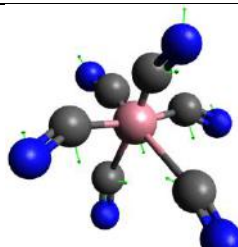
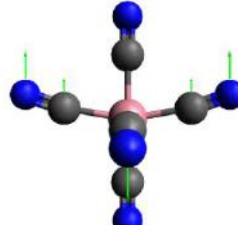
Como pode ser visto no círculo cromático, uma absorção na região do violeta como a que existe no complexo, faz com ele exiba coloração amarela.

**Figura 10 - Círculo cromático**



Cada uma das transições apresenta um modo que mais contribui. Na **Tabela 19** é mostrado um resumo dos modos principais por transição e sua atribuição.

**Tabela 19 - Modos que mais contribuem na indução de transições vibrônicas para o complexo hexacianocobaltato(III).**

Transição	Principais modos	
1	16 e 17	
2	2 e 3	

3

7

4

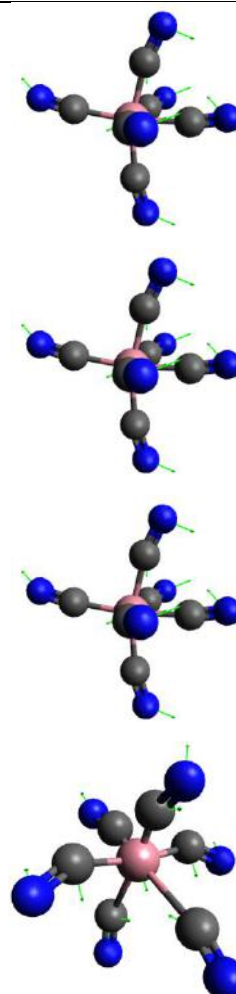
8

5

9

6

18



Todos são, ou possuem, deformações angulares. Tirando os modos 16, 17 e 18, que são deformações no ângulo Co-C-N, todos são deformações no ângulo C-Co-C. Esse resultado mostra que esses modos de deformação em diferentes ângulos tem grande importância na indução de transições vibrônicas de complexos do grupo de pontos  $O_h$ .

Na literatura, Rocha (ROCHA, 2007) reportou resultados para o complexo hexacarbonilcromo, isoeletrônico ao usado no trabalho e que também apresenta uma geometria octaédrica e grupo de pontos  $O_h$ . Os resultados apontados por ele mostram que para esse complexo o principal modo indutor também é uma deformação angular no ângulo Cr-C-O. Esse resultado indica que talvez possa ser estabelecido um padrão para compostos desse grupo de pontos. No entanto, para afirmar esse padrão, outros compostos deverão ser estudados.

## 5.2. Tetracianoniquelato(II)

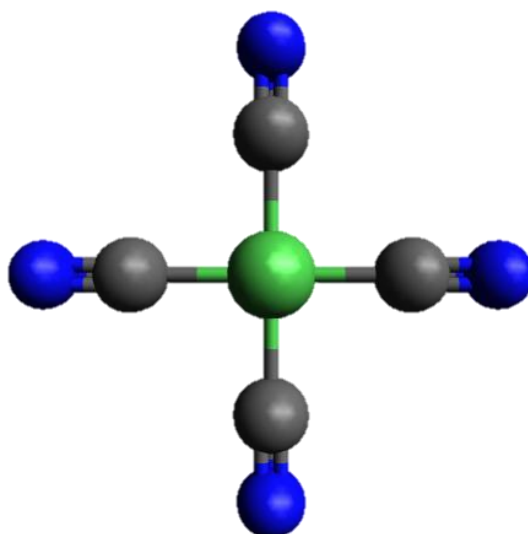
Novamente, começamos com a otimização de geometria. Como já dito anteriormente, foi usado o funcional B3LYP e a base 6-311+G\* para garantir que os dois sistemas tenham sido feitos com o mesmo método.

**Tabela 20** - Comprimentos e ângulos de ligação da geometria otimizada para o complexo tetracianoniquelato(II)

	Ni-C	C-N	Ni-C-N	C-Ni-C
<b>Experimental</b>				
(MUSSELMAN; STECHER; WATKINS, 1980)	1,860	1,154	180	90
<b>Calculado</b>	1,890	1,165	180	90

Os resultados indicam uma geometria quadrática plana pertencente ao grupo pontual  $D_{4h}$ .

**Figura 11** - Estrutura otimizada do complexo tetracianoniquelato(II)

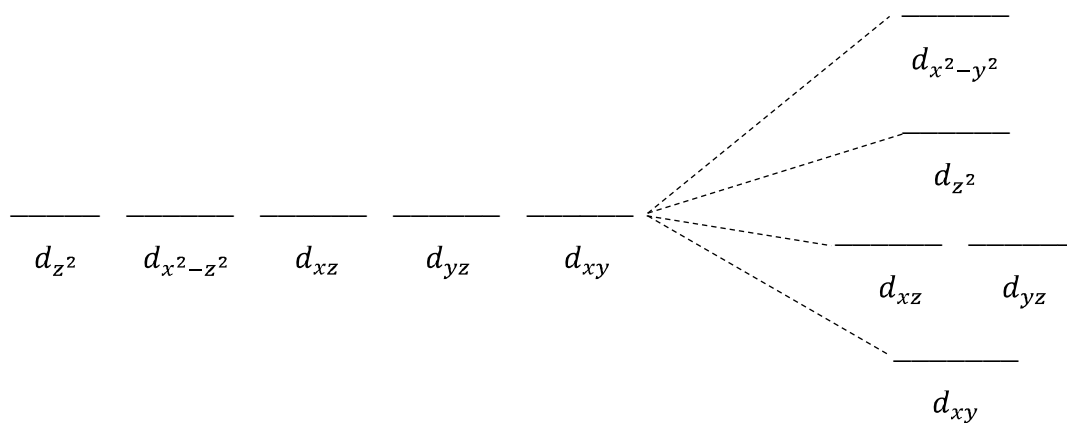


Seguimos para o cálculo das frequências de vibração da molécula. O número de modos normais de vibração nesse caso é  $3 * (9) - 6 = 21$ . Como temos diferentes orbitais que podem ser envolvidos na transição, a análise de quais modos são capazes de induzir a transição vibrônica deve ser feita considerando todas essas possibilidades. A partir da tabela de caracteres e da simetria dos níveis desdobrados para o grupo, podemos obter os caracteres para a expressão (1.2).

**Tabela 21** - Tabela de caracteres do grupo pontual  $D_{4h}$ . Adaptado de WebQC.org

	E	$2C_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	linear, rotação	quadrático
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2+y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$x^2-y^2$ $xy$ $(xz, yz)$
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y)$	
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)	

**Figura 12** - Orbitais desdobrados em um campo quadrático plano.



$$\langle (E_g + A_{1g} + B_{2g})A_{1g} | (E_u + A_{2u}) | \chi_z (A_{1g} + B_{2g} + B_{1g}) \rangle$$

$$\chi_z = A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u} + E_u$$

Na **Tabela 22** - Frequências obtidas para o complexo tetracianoniquelato(II) é possível ver as frequências obtidas para o complexo.

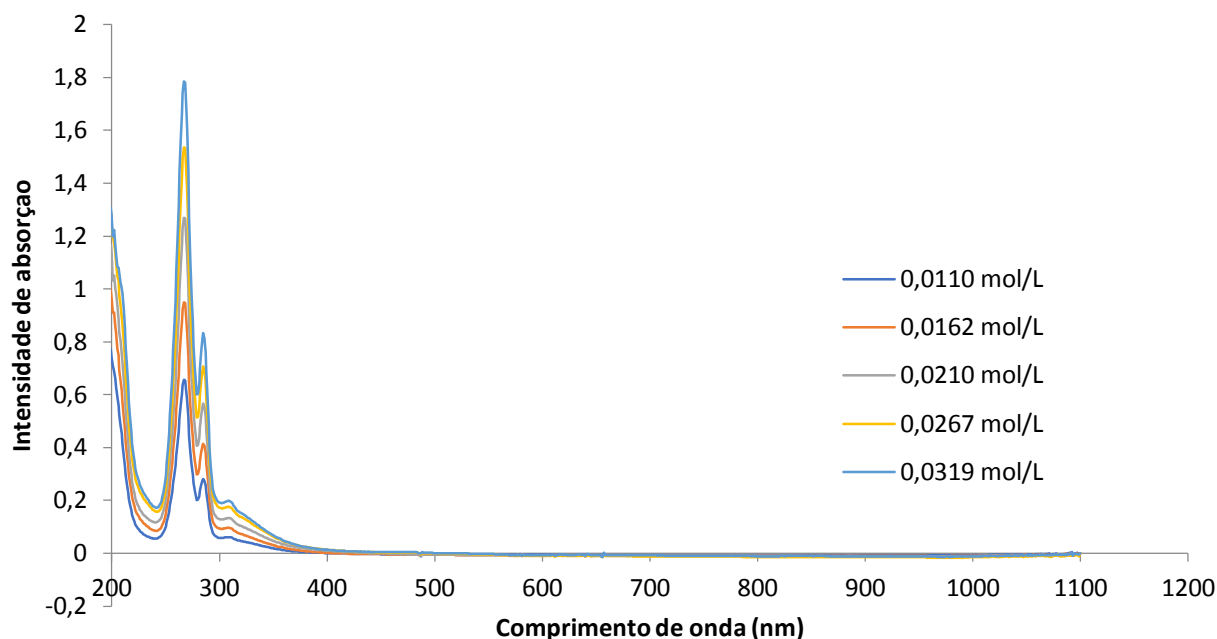
**Tabela 22** - Frequências obtidas para o complexo tetracianoniquelato(II)

Modo	Simetria	Frequência
1	$B_{2u}$	60,5111
2	$A_{2u}$	109,3955
3	$E_u$	110,1802
4	$E_u$	110,1802
5	$B_{2g}$	110,8078
6	$E_g$	300,6688
7	$E_g$	300,6688
8	$A_{2g}$	332,781
9	$A_{1g}$	377,9361
10	$B_{1g}$	379,3121
11	$B_{2u}$	397,0629
12	$E_u$	403,3161
13	$E_u$	403,3161
14	$A_{2u}$	455,0165
15	$B_{2g}$	491,5028
16	$E_u$	528,2412
17	$E_u$	528,2412
18	$E_u$	2198,0921
19	$E_u$	2198,0921
20	$B_{1g}$	2203,6145

O fato de todas as frequências estarem positivas comprovam que a geometria de equilíbrio atingiu o seu mínimo. Existem 12 modos com simetria compatível com as transições vibrônicas. Neles foram feitos os deslocamentos.

O espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível é mostrado na **Figura 13**.

**Figura 13** - Espectro eletrônico experimental do complexo hexacianocobaltato(III) de potássio



Nele é possível ver três bandas bem definidas e uma possível quarta banda como um ombro da terceira. No entanto, segundo a literatura, o espectro possui bandas em 266 e 284 nm atribuídas a transferência de carga. Além disso, existem 3 bandas em 309, 330 e 357 nm atribuídas à  $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$  ( $e_g \rightarrow b_{1g}$ ),  $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$  ( $b_{2g} \rightarrow b_{1g}$ ) e  $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$  ( $a_{1g} \rightarrow b_{1g}$ ), respectivamente. Além disso, existem mais três bandas em 386, 426 e 485 nm, atribuídas a  $^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{2g}$ ,  $^1A_{1g} \rightarrow ^3E_g$ , e  $^1A_{1g} \rightarrow ^3B_{1g}$ , de intensidade bem baixa, responsáveis pela descida suave da banda mais baixa do espectro. (MANN; DUGGAN; HENDRICKSON, 1975; MANTZ; MUSSELMAN, 2002; MASON, 1989; PERUMAREDDI; LIEHR; ADAMSON, 1963)

Na Tabela 23 são vistas as transições  $d-d$  obtidas através do cálculo na geometria de equilíbrio.

**Tabela 23** - Energias e FOO das transições d-d para o íon complexo tetracianoniquelato(II)

Transição	Energia (eV)	Comprimento de onda (nm)	Força do oscilador óptico
1	3,2524	381,21	0,00
2	3,5368	350,56	0,00
3	3,5368	350,56	0,00
4	3,8314	323,60	0,00

Os resultados mostram 3 bandas diferentes e, como esperado, todas proibidas por dipolo. Na **Tabela 24** é possível ver a soma da FOO de todos os modos para cada uma das transições.

**Tabela 24** - Soma das FOO de todos os modos para cada uma das transições do íon complexo tetracianoniquelato(III)

Transição 1	$^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$	$6,7113 \times 10^{-3}$
Transição 2	$^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$	$6,2875 \times 10^{-3}$
Transição 3	$^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$	$6,1360 \times 10^{-3}$
Transição 4	$^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$	$6,9927 \times 10^{-3}$

A soma das FOO para cada banda é mostrada na **Tabela 25**:

**Tabela 25** - Soma das FOO obtidas a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP

	$^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$	$^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$	$^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$
FOO	0,0067	0,0123	0,0075

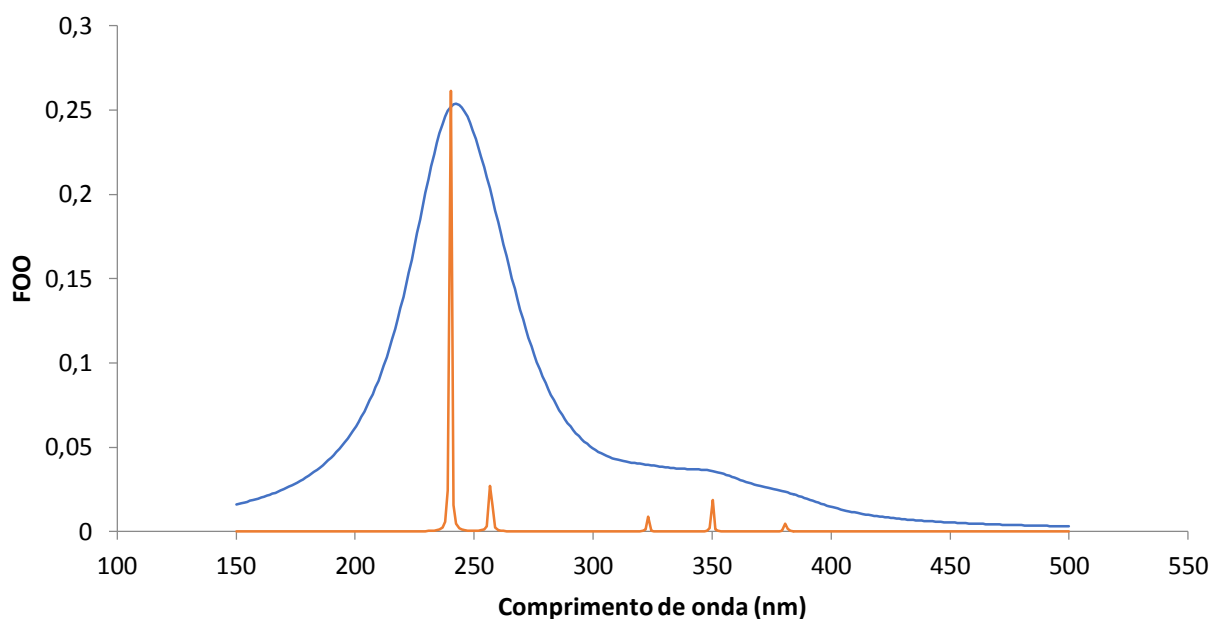
Logo depois dessas bandas são vistas 3 bandas permitidas de alta intensidade, as quais foram analisadas a fim de se obter uma descrição mais completa do espectro. Suas energias e FOO são vistas na **Tabela 26**.

**Tabela 26** - Energias e FOO para as primeiras transições de transferência de carga do íon complexo tetracianoniquelato(II)

Transição	Energia (eV)	Comprimento de onda (nm)	Força do oscilador óptico
5	4.8079	257	0,04
6	5.1652	240	0,08
7	5.1652	240	0,08

Esses resultados foram simulados usando funções lorentzianas que podem ser vistas na figura 14.

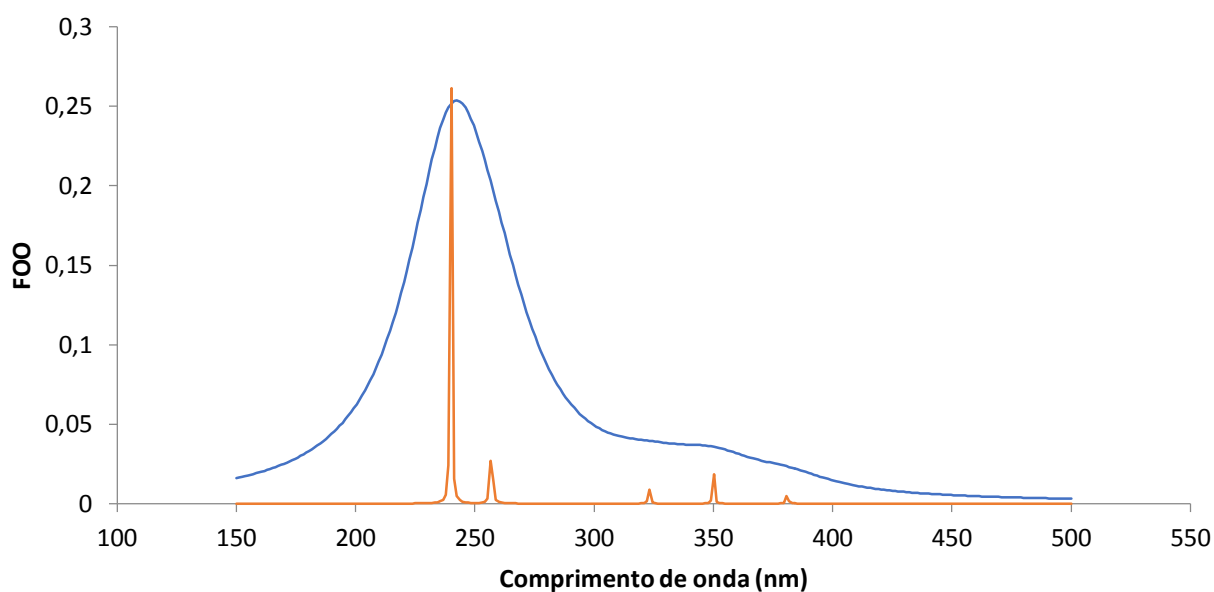
**Figura 14** - Espectro simulado com lorentzianas para o íon complexo tetracianoniquelato(II)



Esses valores de FOO simuladas foram comparados com o espectro experimental, podendo ser visto na **Figura 15**. Novamente, os espectros foram normalizados para questões de visualização e o espectro simulado foi deslocado em 14 nm no sentido de menor comprimento de onda.

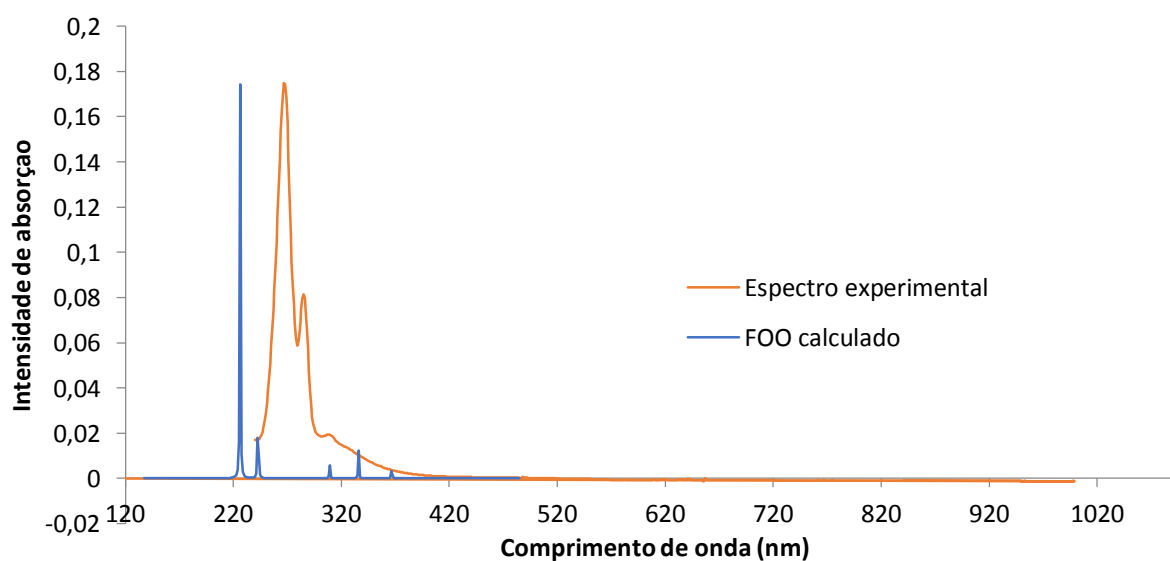


**Figura 15** - Espectro simulado com lorentzianas para o íon complexo tetracianoniquelato(II)



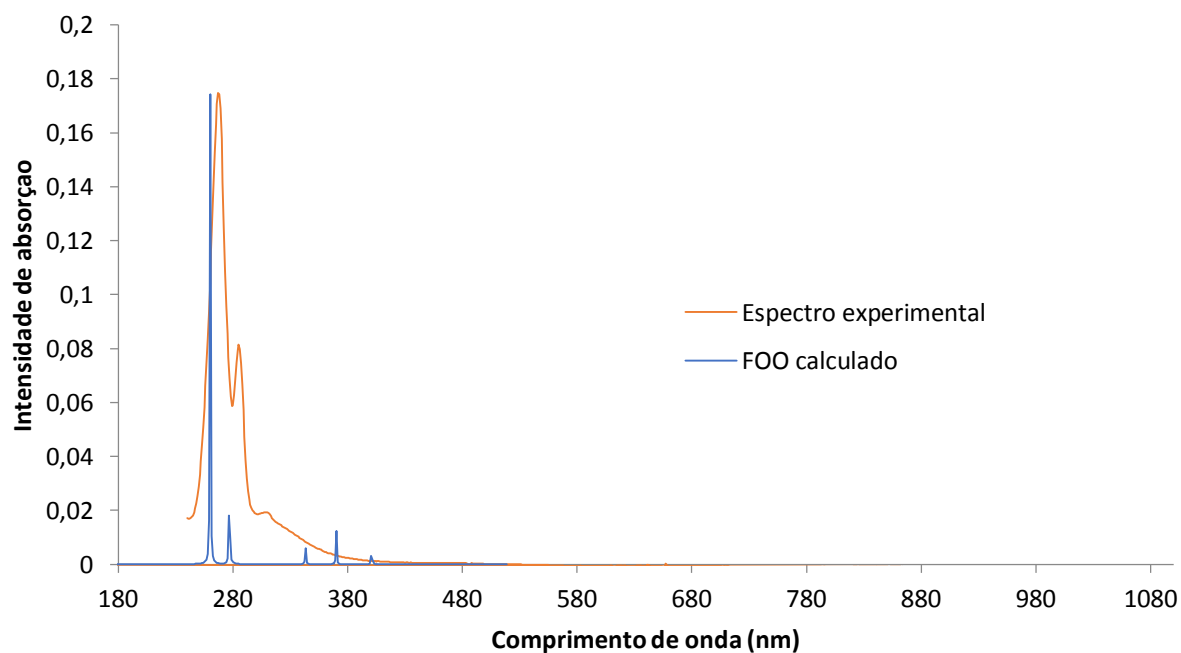
Como podemos ver, as duas bandas maiores vistas no espectro experimental realmente são bandas de transferência de cargas, permitidas, o que explica sua intensidade muito elevada. No entanto, a intensidade da última banda *d-d* não foi tão bem descrita. Uma explicação pode ser o fato de ter sido usada apenas a intensidade da transição vertical para a descrição dessa banda. Deve haver alguma contribuição dos modos somando para o valor de  $M^2$ , o que não foi considerado para essa simulação.

**Figura 16** - Comparação entre as FOO calculadas e o espectro experimental do tetracianoniquelato(II) de potássio centrado nas transições *d-d*.



Pode ser feito, ainda, um deslocamento de 20 nm para o lado de maior comprimento de onda e centrar a comparação nas transições de transferência de carga. Essa pode ser vista na **Figura 17**. As características gerais do espectro foram bem reproduzidas, de forma geral.

**Figura 17** - Comparação entre o espectro experimental e as FOO calculadas centradas na transferência de carga.



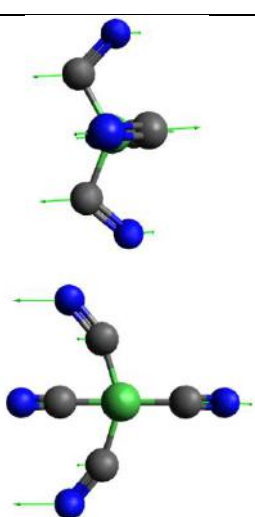
É possível ver que, mais uma vez, a cor é causada por apenas uma pequena porção da banda que entra no visível e a cor do complexo é outro tom complementar ao violeta no círculo cromático.

**Figura 18** - Imagem do complexo tetracianoniquelato(II) de potássio



Cada uma das transições apresenta um modo que mais contribui. Abaixo é mostrado um resumo dos modos principais por transição e sua atribuição.

**Tabela 27** - Resumo dos principais modos indutores obtidos para o íon complexo tetracianoniquelato(II)

Transição	Modo principal	
1	11	
2	11	
3	11	
4	3 e 4	

Mais uma vez os modos principais são deformações angulares no ângulo C-Ni-C. Outros modos também apresentam contribuições significativas, tendo cada uma das transições seus modos principais, mas todas são deformações angulares em diferentes ângulos. Esse resultado indica que deformações angulares também tem forte importância na indução de transições vibrônicas em complexos do grupo de pontos  $D_{4h}$ .

## 6. CONCLUSÃO

A partir de todos os resultados mostrados acima é possível concluir que o método de acoplamento vibrônico somado ao método de TDDFT foi capaz de reproduzir as características gerais do espectros. No entanto ainda é possível melhorar o método, não apenas usando outra base ou funcional, mas usando também outros métodos diferentes do TDDFT, como, por exemplo o multiconfiguracional. Para o complexo de níquel, a intensidade de algumas bandas não foi exatamente como a mostrada pelo espectro experimental, principalmente para as bandas de transferência de carga e para a  $d-d$  de menor comprimento de onda. Isso pode ter sido causado pelo fato de só ter sido considerada as transições verticais para essas TC, faltando a contribuição dos termos da soma do momento de dipolo de transição. Esses termos podem aumentar a

intensidade dessa banda fazendo, inclusive, com que ela aumente a intensidade da d-d vizinha junto. Foi possível perceber, ainda, para o complexo de cobalto que a banda de TC, que na literatura era atribuída a uma metal-ligante, foi atribuída aqui como uma ligante-metal, contrariando o que se pensava anteriormente.

Por fim, é possível ver a importância dos modos de deformação angular na indução de transições vibrônicas nos complexos estudados. Para o complexo de cobalto, o modo 11, que representa uma deformação angular C-Co-C contribui em 47% para a transição  $A_{1g} \rightarrow T_{2g}$  e em 1,2% para a  $A_{1g} \rightarrow T_{1g}$ , seguido pelo modo 9, que representa a mesma deformação em outro plano, com 18% para  $A_{1g} \rightarrow T_{2g}$ , enquanto para a transição  $A_{1g} \rightarrow T_{1g}$  as principais contribuições são dos modos 20 e 21 de deformação no ângulo Co-C-N, com contribuição de 29% cada. Já para o complexo de níquel, para as transições  $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$  e  $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ , a principal contribuição é do modo 11, deformação Ni-C-N, com contribuição de 64 e 65% respectivamente, enquanto para a transição  $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$  a principal contribuição é dos modos 3 e 4, que representam deformações angulares C-Ni-C em eixos diferentes, com 21% cada. Abaixo são mostradas diferentes tabelas com o resumo do que foi discutido acima.

**Tabela 28** - Principais modos que contribuem para a transição  $A_{1g} \rightarrow T_{2g}$  do complexo de cobalto

$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$ - Cobalto	Modo	Atribuição	Porcentagem
<b>Maior contribuição</b>	11	deformação angular C-Co-C	47%
<b>Segunda maior contribuição</b>	9	deformação angular C-Co-C	18%

**Tabela 29** - Principais modos que contribuem para a transição  $A_{1g} \rightarrow T_{1g}$  do complexo de cobalto

$A_{1g} \rightarrow T_{1g}$ - Cobalto	Modo	Atribuição	Porcentagem
<b>Maior contribuição</b>	20 e 21	deformação angular Co-C-N	29% cada
<b>Segunda maior contribuição</b>	18	Estiramento Co-C	17%

**Tabela 30** - Principais modos que contribuem para a transição  $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$  do complexo de níquel

$^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$ - Níquel	Modo	Atribuição	Porcentagem
<b>Maior contribuição</b>	3 e 4	deformação angular Ni-C-N	21% cada
<b>Segunda maior contribuição</b>	12 e 13	deformação angular Ni-C-N	14% cada
	16 e 17	deformação angular C-Ni-C	

**Tabela 31** - Principais modos que contribuem para a transição  $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$  do complexo de níquel

$^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ - Níquel	Modo	Atribuição	Porcentagem
<b>Maior contribuição</b>	11	deformação angular C-Ni-C	65%
<b>Segunda maior contribuição</b>	2	deformação angular C-Ni-C	21%

**Tabela 32** - Principais modos que contribuem para a transição  $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$  do complexo de níquel

$^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$ - Níquel	Modo	Atribuição	Porcentagem
<b>Maior contribuição</b>	11	deformação angular C-Ni-C	64%
<b>Segunda maior contribuição</b>	1	deformação angular C-Ni-C	8%

## 7. PERSPECTIVAS

Para o futuro espera-se conseguir calcular outros complexos de simetria igual, para comparação com esses, além de complexos de simetrias diferentes, como por exemplo  $W(CN)_8$  e  $Mo(CN)_8$ . Além disso, espera-se calcular esses mesmos espectros com outros métodos e, ainda, considerando os acoplamentos spin-órbita para incluir na descrição as bandas singleto-triplete e conseguir uma descrição completa do espectro, bem como testar funcionais que descrevam bem as bandas de transferência de carga, como por exemplo, o CAM-B3LYP.

## 8. REFERÊNCIAS

- ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 13, p. 6158–6170, 1999.
- ADAMO, C.; BARONE, V. Inexpensive and accurate predictions of optical excitations in transition-metal complexes: The TDDFT/PBE0 route. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 105, n. 2, p. 169–172, 2000.
- ANDRUNIÓW, T. et al. Time-dependent density functional theory study of cobalt corrinoids: Electronically excited states of methylcobalamin. **Journal of Chemical Physics**, v. 129, n. 8, 2008.
- ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. Molecular Quantum Mechanics. **Oxford University Press**, v. 134, p. 588, 2011.
- AUTSCHBACH, J.; JORGE, F. E.; ZIEGLER, T. Density Functional Calculations on Electronic Circular Dichroism Spectra of Chiral Transition Metal Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 42, n. 9, p. 2867–2877, maio 2003.
- BORGES JR., I.; ROCHA, A. B.; BIELSCHOWSKY, C. E. Theoretical investigations on valence vibronic transitions. **Brazilian Journal of Physics**, v. 35, n. 4a, p. 971–980, 2006.
- BOULET, P. et al. Absorption Spectra of Several Metal Complexes Revisited by the Time-Dependent Density-Functional Theory-Response Theory Formalism. n. 5, p. 885–894, 2001.
- CARICATO, M. et al. Electronic transition energies: A study of the performance of a large range of single reference density functional and wave function methods on valence and rydberg states compared to experiment. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 6, n. 2, p. 370–383, 2010.
- CIABOCCO, M. et al. Synthesis and antibacterial activity of iron-hexacyanocobaltate nanoparticles. **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v. 23, n. 3, p. 385–398, 2018.
- COSSI, M. et al. Ab initio study of solvated molecules: a new implementation of the polarizable continuum model. v. 255, n. June, p. 620, 2001.
- COTTON, F. A. **Chemical Applications to Group Theory**, 1990.
- DANIEL, C. Electronic spectroscopy and photoreactivity in transition metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 238–239, p. 143–166, 2003.
- DUNBAR, K .R.; HEINTZ, R. A. **Chemistry of Transition Metal Cyanide Compounds : Modern Perspectives**. [s.l: s.n.]. v. 45
- GORELSKY, S. I.; LEVER, A. B. P. Electronic structure and spectra of ruthenium diimine complexes by density functional theory and INDO/S. Comparison of the two methods. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 635, n. 1–2, p. 187–196, out. 2001.
- GRIMME, S.; NEESE, F. Double-hybrid density functional theory for excited electronic states of molecules. **Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 15, 2007.

GRIMME, S.; WALETZKE, M. A combination of Kohn-Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. **Journal of Chemical Physics**, v. 111, n. 13, p. 5645–5655, 1999.

HANUSA, T. P. Cyanide Complexes of the Transition Metals. **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**, p. 1–11, 2006.

HOLLAND, J. P.; GREEN, J. C. Evaluation of Exchange-Correlation Functionals for Time-Dependent Density Functional Theory Calculations on Metal Complexes. **Journal of Computational Chemistry**, 2010.

IWATA, M.; SAITO, Y. The crystal structure of hexamminecobalt(III) hexacyanocobaltate(III): an accurate determination. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 29, n. 4, p. 822–832, 1973.

JACQUEMIN, D. et al. Assessment of Functionals for TD-DFT Calculations of Singlet–Triplet Transitions. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 6, n. 5, p. 1532–1537, 2010.

JAWORSKA, M.; LODOWSKI, P. Electronic spectrum of Co-corrin calculated with the TDDFT method. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 631, n. 1–3, p. 209–223, 2003.

JENSEN, A. K. **Introduction to Computational Chemistry**. [s.l: s.n.].

KEEFE, A. D.; MILLER, S. L. Was ferrocyanide a prebiotic reagent? **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 26, n. 2, p. 111–129, 1996.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. [s.l.] Wiley, 2001.

LAAGE I., D. B. et al. **Continuum Solvation Models in Chemical Physics: Theory and Application**. [s.l: s.n.].

LIN, K. Y. A.; CHEN, Y. C.; HUANG, C. F. Magnetic carbon-supported cobalt prepared from one-step carbonization of hexacyanocobaltate as an efficient and recyclable catalyst for activating Oxone. **Separation and Purification Technology**, v. 170, p. 173–182, 2016.

LIU, J. et al. Zinc-modulated Fe-Co Prussian blue analogues with well-controlled morphologies for the efficient sorption of cesium. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 7, p. 3284–3292, 2017.

MANN, K. R.; DUGGAN, D. M.; HENDRICKSON, D. N. Magnetic Exchange Interactions in Transition Metal Dimers. VI. The Tetracyanonickelate(II) Ion as a Bridging Group. **Inorganic Chemistry**, v. 14, n. 10, p. 2577–2578, 1975.

MANTZ, Y. A.; MUSSELMAN, R. L. ZINDO calculations of the ground state and electronic transitions in the tetracyanonickelate ion,  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ . **Inorganic Chemistry**, v. 41, n. 22, p. 5770–5777, 2002.

MARTÍNEZ, J. I. et al. Optical to ultraviolet spectra of sandwiches of benzene and transition metal atoms: Time dependent density functional theory and many-body calculations. **Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 4, 2010.

MASON, W. R. Assignment of the Intense UV Bands in the Solution Electronic Spectrum of  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ . MCD Spectra for the 3.7- and 5.0-(micro)m<sup>-1</sup> Bands. p. 2487–2489, 1989.

MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical chemistry: A molecular Approach**. [s.l: s.n.].

MESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Inorganic Chemistry**. [s.l: s.n.].

MISKOWSKI, V. M. et al. Position of the  $3T_{1g} \leftarrow A_{1g}$  Transition in Hexacyanocobaltate(III). Analysis of Absorption and Emission Results. **Inorganic Chemistry**, 1979.

MISKOWSKI, V. M.; GRAY, H. B. Charge Transfer Energies of Metal Complexes. Nature of the Lowest Charge Transfer Excited State of Hexacyanocobaltate(III). **Comments on Inorganic Chemistry**, v. 4, n. 6, p. 323–327, 1985.

MULLALI, A. et al. Operando XAFS and XRD Study of a Prussian Blue Analogue Cathode Material: Iron Hexacyanocobaltate. **Condensed Matter**, v. 3, n. 4, p. 36, 2018.

MUSSELMAN, R. L.; STECHER, L. C.; WATKINS, S. F. Crystal Structure and Spectra of Cesium Potassium Tetracyanonickelate(2-). **Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 11, p. 3400–3403, 1980.

MUTHURAMAN, G. et al. Sustainable degradation of carbon tetrafluoride to non-corrosive useful products by incorporating reduced electron mediator within electro-scrubbing. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 63, p. 275–280, 2018.

NILCHI, A. et al. Exchange properties of cyanide complexes: Part I. Ion exchange of cesium on ferrocyanides. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 258, n. 3, p. 457–462, 2003.

ORGEL, L. E. Sedimentary minerals under reducing conditions. In: DOSE K. (Ed.). . **In the Origins of Life and Evolutionary Biochemistry**. New York: [s.n.]. p. 369–371.

PARROTT, L. K.; ERASMUS, E. Metal Hexacyanometalate Nanoparticles: Spectroscopic Investigation on the Influence of Oxidation State of Metals on Catalytic Activity. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 7, p. 2008–2018, 2018.

PERUMAREDDI, J. R.; LIEHR, A. D.; ADAMSON, A. W. Ligand Field Theory of Transition Metal Cyanide Complexes. Part I. The Zero, One and Two Electron or Hole Configurations. v. 3, n. 1955, 1963.

ROCHA, A. B. Intensity of  $d-d$  symmetry-forbidden electronic transition in  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 21, p. 4711–4713, 2007.

SCANDOLA, M. A.; SCANDOLA, F. Photosensitized Reactions of Cobalt (III) Complexes. III. Photoaquation Mechanism of the Hexacyanocobaltate (III) Ion. **Journal of the American Chemical Society**, v. 94, n. 6, p. 1805–1810, 1971.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. Química Inorgânica. p. 808, 2003.

TOZER, D. J.; HANDY, N. C. On the determination of excitation energies using density functional theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, n. 10, p. 2117–2121, 2000.

VAFAZADEH, R.; DEGHANI-FIROUZABADI, A.; WILLIS, A. C. Synthesis of hetero- and homo-multinuclear complexes with a tetracyanonickelate anion: structural characterization  $[\text{Cu}(\text{bcen})\text{Ni}(\text{CN})_4]_2$ . **Acta Chimica Slovenica**, v. 64, n. 3, p. 686–691, 2017.



VAN GISBERGEN, S. J. A. et al. Excitation Energies for Transition Metal Compounds from Time-Dependent Density Functional Theory. Applications to  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Ni(CO)}_4$ , and  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ . **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 103, n. 34, p. 6835–6844, 2002.

VIAENE, L. et al. Excited-State Spectroscopy of Hexacyanocobaltate(III). **Journal of the American Chemical Society**, 1979.

VLČEK, A.; ZÁLIŠ, S. Modeling of charge-transfer transitions and excited states in d6 transition metal complexes by DFT techniques. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 3–4, p. 258–287, 2007.

WONG-NG, W. et al. Synthesis and synchrotron X-ray characterization of two 2D Hoffman related compounds  $[\text{Ni}(\text{p-Xylylenediamine})_n\text{Ni(CN)}_4]$  and  $[\text{Ni}(\text{p-tetrafluoroxilylenediamine})_n\text{Ni(CN)}_4]$ . **Solid State Sciences**, v. 81, p. 12–18, 2018.

ZHANG, K. et al. Cerium Hexacyanocobaltate: A Lanthanide-Compliant Prussian Blue Analogue for Li-Ion Storage. **ACS Omega**, 2019a.

ZHANG, K. et al. Coordinating gallium hexacyanocobaltate: Prussian blue-based nanomaterial for Li-ion storage. **RSC Advances**, v. 9, n. 46, p. 26668–26675, 2019b.

ZHANG, K. et al. Iron hexacyanocobaltate metal-organic framework: Highly reversible and stationary electrode material with rich borders for lithium-ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 791, p. 911–917, 2019c.

ZHANG, K. et al. A Hybrid Energy Storage Mechanism of Zinc Hexacyanocobaltate-Based Metal–Organic Framework Endowing Stationary and High-Performance Lithium-Ion Storage. **Electronic Materials Letters**, v. 15, n. 4, p. 444–453, 2019d.

ZHANG, K. et al. Layered metal-organic framework based on tetracyanonickelate as a cathode material for: In situ Li-ion storage. **RSC Advances**, v. 9, n. 37, p. 21363–21370, 2019e.

ZHEKOVA, H. et al. Applications of time dependent and time independent density functional theory to the first  $\pi$  to  $\pi^*$  transition in cyanine dyes. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 10, n. 8, p. 3299–3307, 2014.

## APÊNDICE I: Tabelas de FOO - Cobalto

### AI.1. Funcional: B3LYP; Base: 6-311+G\*

#### Transição 1

**Tabela 33** - FOO para a transição 1 obtida a partir do funcional B3LYP e base 6-311+G\*

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	0,0000	0,0000
2	0,0000	0,0000
3	0,0000	0,0000
7	$2,0784 \times 10^{-4}$	17,3837
8	$3,8051 \times 10^{-6}$	0,3183
9	$2,4908 \times 10^{-4}$	20,8333
16	$2,0822 \times 10^{-6}$	0,1742
17	$6,2878 \times 10^{-6}$	0,5259
18	0,0000	0,0000
19	0,0000	0,0000
20	$2,2113 \times 10^{-5}$	1,8495
21	$2,9259 \times 10^{-5}$	2,4472
25	$8,1288 \times 10^{-7}$	0,0680
26	$3,3846 \times 10^{-4}$	28,3086
27	$3,3566 \times 10^{-4}$	28,0744
28	$1,6461 \times 10^{-7}$	0,0138
29	0,0000	0,0000
30	$3,6957 \times 10^{-8}$	0,0031
<b>TOTAL</b>	$1,1956 \times 10^{-3}$	100,00

## Transição 2

**Tabela 34** - FOO para a transição 2 obtida a partir do funcional B3LYP e base 6-311+G\*

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	$3,3372 \times 10^{-4}$	3,1239
2	$3,0760 \times 10^{-3}$	28,7935
3	$3,0719 \times 10^{-3}$	28,7554
7	$1,4464 \times 10^{-4}$	1,3539
8	$1,3292 \times 10^{-4}$	1,2442
9	$1,2557 \times 10^{-4}$	1,1754
16	$2,0833 \times 10^{-5}$	0,1950
17	$2,0833 \times 10^{-5}$	0,1950
18	$2,0055 \times 10^{-4}$	1,8773
19	$1,4302 \times 10^{-4}$	1,3388
20	$9,5609 \times 10^{-4}$	8,9497
21	$9,4688 \times 10^{-8}$	0,0009
25	$6,1332 \times 10^{-4}$	5,7411
26	$8,1212 \times 10^{-4}$	7,6019
27	$8,1228 \times 10^{-4}$	7,6035
28	$1,0751 \times 10^{-4}$	1,0064
29	$4,6366 \times 10^{-6}$	0,0434
30	$1,0692 \times 10^{-4}$	1,0008
<b>TOTAL</b>	$1,0683 \times 10^{-2}$	100,0

## Transição 3

**Tabela 35** - FOO para a transição 3 obtida a partir do funcional B3LYP e base 6-311+G\*

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	$3,2612 \times 10^{-4}$	3,2454
2	$4,2246 \times 10^{-4}$	4,2043
3	$3,6735 \times 10^{-4}$	3,6558
7	$1,6951 \times 10^{-5}$	0,1687
8	$1,5848 \times 10^{-4}$	1,5772
9	$1,4929 \times 10^{-5}$	0,1486
16	$2,3167 \times 10^{-4}$	2,3055
17	$5,2905 \times 10^{-3}$	52,6503
18	$4,7736 \times 10^{-4}$	4,7505
19	$1,1327 \times 10^{-4}$	1,1272
20	$6,0950 \times 10^{-4}$	6,0656
21	$6,0950 \times 10^{-4}$	6,0656
25	$4,9423 \times 10^{-4}$	4,9184
26	$4,6080 \times 10^{-4}$	4,5858
27	$4,5491 \times 10^{-4}$	4,5272
28	$8,1366 \times 10^{-9}$	0,0001
29	$3,6238 \times 10^{-7}$	0,0036
30	$8,6841 \times 10^{-9}$	0,0001
<b>TOTAL</b>	$1,0048 \times 10^{-2}$	100,00

## Transição 4

**Tabela 36** - FOO para a transição 4 obtida a partir do funcional B3LYP e base 6-311+G\*

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	0,0000	0,0000
2	0,0000	0,0000
3	0,0000	0,0000
7	$7,8560 \times 10^{-6}$	0,8915
8	$2,6152 \times 10^{-5}$	2,9678
9	$3,3004 \times 10^{-5}$	3,7453
16	$8,4189 \times 10^{-6}$	0,9554
17	$1,1202 \times 10^{-5}$	1,2712
18	0,0000	0,0000
19	0,0000	0,0000
20	$3,7271 \times 10^{-4}$	42,2961
21	$3,7271 \times 10^{-4}$	42,2961
25	$3,3251 \times 10^{-6}$	0,3773
26	$2,2612 \times 10^{-5}$	2,5661
27	$2,2899 \times 10^{-5}$	2,5987
28	$1,5285 \times 10^{-7}$	0,0173
29	0,0000	0,0000
30	$1,4982 \times 10^{-7}$	0,0170
<b>TOTAL</b>	$8,8119 \times 10^{-4}$	100,00

## Transição 5

**Tabela 37** - FOO para a transição 5 obtida a partir do funcional B3LYP e base 6-311+G\*

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	$1,1134 \times 10^{-3}$	5,0921
2	$8,3523 \times 10^{-5}$	0,3820
3	$8,4785 \times 10^{-5}$	0,3877
7	$1,0567 \times 10^{-3}$	4,8326
8	$1,3307 \times 10^{-3}$	6,0855
9	$1,0905 \times 10^{-3}$	4,9872
16	$1,5658 \times 10^{-6}$	0,0072
17	$2,3611 \times 10^{-6}$	0,0108
18	$1,2883 \times 10^{-3}$	5,8918
19	$5,6811 \times 10^{-4}$	2,5981
20	$1,4391 \times 10^{-2}$	65,8163
21	$1,2760 \times 10^{-5}$	0,0584
25	$6,3825 \times 10^{-4}$	2,9189
26	$7,0990 \times 10^{-5}$	0,3247
27	$7,0221 \times 10^{-5}$	0,3211
28	$3,0260 \times 10^{-5}$	0,1384
29	$1,4809 \times 10^{-6}$	0,0068
30	$3,0696 \times 10^{-5}$	0,1404
<b>TOTAL</b>	$2,1866 \times 10^{-2}$	100,00

## Transição 6

**Tabela 38** - FOO para a transição 6 obtida a partir do funcional B3LYP e base 6-311+G\*

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	$1,1033 \times 10^{-3}$	4,3410
2	$1,2408 \times 10^{-3}$	4,8822
3	$6,5742 \times 10^{-4}$	2,5867
7	$2,7227 \times 10^{-3}$	10,7129
8	$1,3248 \times 10^{-3}$	5,2127
9	$4,0283 \times 10^{-3}$	15,8498
16	$7,1261 \times 10^{-4}$	2,8039
17	$9,7102 \times 10^{-4}$	3,8206
18	$1,4676 \times 10^{-3}$	5,7743
19	$6,3126 \times 10^{-4}$	2,4838
20	$4,9231 \times 10^{-3}$	19,3706
21	$4,9231 \times 10^{-3}$	19,3706
25	$6,6095 \times 10^{-4}$	2,6006
26	$2,3631 \times 10^{-5}$	0,0930
27	$2,2493 \times 10^{-5}$	0,0885
28	$4,8462 \times 10^{-7}$	0,0019
29	$1,2747 \times 10^{-6}$	0,0050
30	$4,7850 \times 10^{-7}$	0,0019
<b>TOTAL</b>	$2,5415 \times 10^{-2}$	100,00

**Al.2. Funcional: PBE0; Base: 6-311+G\*****Transição 1****Tabela 39** - FOO para a transição 1 obtida a partir do funcional PBE0 e base 6-311+G\*

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	$6,9148 \times 10^{-4}$	0,6753
2	$4,4977 \times 10^{-3}$	4,3922
3	$1,3036 \times 10^{-4}$	0,1273
7	$2,3112 \times 10^{-2}$	22,5699
8	$8,3137 \times 10^{-4}$	0,8119
9	$1,9048 \times 10^{-2}$	18,6007
16	$2,1978 \times 10^{-4}$	0,2146
17	$7,5352 \times 10^{-3}$	7,3584
18	$3,4834 \times 10^{-4}$	0,3402
19	$4,5502 \times 10^{-4}$	0,4443
20	$2,2529 \times 10^{-2}$	22,0001
21	$2,2529 \times 10^{-2}$	22,0001
25	$4,3694 \times 10^{-4}$	0,4267
26	$1,9144 \times 10^{-5}$	0,0187
27	$1,9116 \times 10^{-5}$	0,0187
28	$3,7094 \times 10^{-7}$	0,0004
29	$1,8339 \times 10^{-7}$	0,0002
30	$3,7394 \times 10^{-7}$	0,0004
TOTAL	$1,0240 \times 10^{-1}$	100,00



## Transição 2

**Tabela 40** - FOO para a transição 2 obtida a partir do funcional PBE0 e base 6-311+G\*

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	$6,9185 \times 10^{-4}$	11,0509
2	$7,6197 \times 10^{-5}$	1,2171
3	$5,5986 \times 10^{-5}$	0,8943
7	$6,7420 \times 10^{-4}$	10,7690
8	$8,3566 \times 10^{-4}$	13,3481
9	$6,5544 \times 10^{-4}$	10,4694
16	$8,5752 \times 10^{-6}$	0,1370
17	$1,6268 \times 10^{-5}$	0,2599
18	$1,1821 \times 10^{-3}$	18,8817
19	$1,1550 \times 10^{-3}$	18,4495
20	$1,4445 \times 10^{-4}$	2,3074
21	$1,4445 \times 10^{-4}$	2,3074
25	$4,5499 \times 10^{-4}$	7,2676
26	$5,0963 \times 10^{-5}$	0,8140
27	$5,0768 \times 10^{-5}$	0,8109
28	$3,1714 \times 10^{-5}$	0,5066
29	$1,4991 \times 10^{-7}$	0,0024
30	$3,1743 \times 10^{-5}$	0,5070
TOTAL	$6,2606 \times 10^{-3}$	100,0

## Transição 3

**Tabela 41** - FOO para a transição 3 obtida a partir do funcional PBE0 e base 6-311+G\*

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	0,0000	0,0000
2	0,0000	0,0000
3	0,0000	0,0000
7	$1,9634 \times 10^{-5}$	1,1477
8	$1,6884 \times 10^{-5}$	0,9869
9	$1,7411 \times 10^{-5}$	1,0177
16	$4,7488 \times 10^{-4}$	27,7584
17	$4,7488 \times 10^{-4}$	27,7584
18	0,0000	0,0000
19	0,0000	0,0000
20	$3,2557 \times 10^{-4}$	19,0306
21	$3,2557 \times 10^{-4}$	19,0306
25	$4,6212 \times 10^{-5}$	2,7013
26	$4,9097 \times 10^{-6}$	0,2870
27	$4,7515 \times 10^{-6}$	0,2777
28	$3,1186 \times 10^{-8}$	0,0018
29	0,0000	0,0000
30	$3,1518 \times 10^{-8}$	0,0018
TOTAL	$1,7108 \times 10^{-3}$	100,0000

## Transição 4

**Tabela 42** - FOO para a transição 4 obtida a partir do funcional PBE0 e base 6-311+G\*

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	0,0000	0,0000
2	0,0000	0,0000
3	0,0000	0,0000
7	$1,3363 \times 10^{-4}$	6,4620
8	$5,4664 \times 10^{-6}$	0,2643
9	$5,1066 \times 10^{-4}$	24,6943
16	$1,6273 \times 10^{-4}$	7,8694
17	$1,6273 \times 10^{-4}$	7,8694
18	0,0000	0,0000
19	0,0000	0,0000
20	$2,8243 \times 10^{-4}$	13,6575
21	$4,0441 \times 10^{-5}$	1,9556
25	$2,5783 \times 10^{-6}$	0,1247
26	$3,8428 \times 10^{-4}$	18,5827
27	$3,8264 \times 10^{-4}$	18,5036
28	$1,6924 \times 10^{-7}$	0,0082
29	0,0000	0,0000
30	$1,7185 \times 10^{-7}$	0,0083
TOTAL	$2,0679 \times 10^{-3}$	100,0000

## Transição 5

**Tabela 43** - FOO para a transição 5 obtida a partir do funcional PBE0 e base 6-311+G\*

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	$2,9646 \times 10^{-4}$	0,2183
2	$3,0367 \times 10^{-3}$	2,2359
3	$2,8183 \times 10^{-3}$	2,0751
7	$1,3902 \times 10^{-4}$	0,1024
8	$1,3220 \times 10^{-4}$	0,0973
9	$1,3989 \times 10^{-4}$	0,1030
16	$2,4032 \times 10^{-2}$	17,6940
17	$9,9542 \times 10^{-2}$	73,2909
18	$3,1925 \times 10^{-3}$	2,3505
19	$1,3785 \times 10^{-4}$	0,1015
20	$4,3280 \times 10^{-5}$	0,0319
21	$4,3280 \times 10^{-5}$	0,0319
25	$5,4367 \times 10^{-4}$	0,4003
26	$7,3238 \times 10^{-4}$	0,5392
27	$7,3243 \times 10^{-4}$	0,5393
28	$1,2577 \times 10^{-4}$	0,0926
29	$4,8726 \times 10^{-6}$	0,0036
30	$1,2555 \times 10^{-4}$	0,0924
TOTAL	$1,3582 \times 10^{-1}$	100,0000

## Transição 6

**Tabela 44** - FOO para a transição 6 obtida a partir do funcional PBE0 e base 6-311+G\*

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	$2,9616 \times 10^{-4}$	2,6914
2	$5,3030 \times 10^{-4}$	4,8192
3	$3,5432 \times 10^{-4}$	3,2200
7	$2,3991 \times 10^{-5}$	0,2180
8	$1,5359 \times 10^{-4}$	1,3958
9	$5,0583 \times 10^{-4}$	4,5968
16	$1,0436 \times 10^{-4}$	0,9484
17	$6,2430 \times 10^{-3}$	56,7343
18	0,0000	0,0000
19	$1,3635 \times 10^{-4}$	1,2391
20	$6,4625 \times 10^{-4}$	5,8729
21	$6,4625 \times 10^{-4}$	5,8729
25	$5,4297 \times 10^{-4}$	4,9343
26	$4,0761 \times 10^{-4}$	3,7042
27	$4,0812 \times 10^{-4}$	3,7088
28	$2,1187 \times 10^{-9}$	0,0000
29	$4,8322 \times 10^{-6}$	0,0439
30	$3,1665 \times 10^{-9}$	0,0000
TOTAL	$1,1004 \times 10^{-2}$	100,00

### AI.3. Funcional: PBE0; Base: def2-TZVP

## Transição 1

**Tabela 45** - FOO para a transição 1 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	0,0000	0,0000
2	0,0000	0,0000
3	0,0000	0,0000
7	$3,1160 \times 10^{-6}$	0,2463
8	$1,6837 \times 10^{-5}$	1,3311
9	$1,6036 \times 10^{-5}$	1,2677
16	$4,8960 \times 10^{-4}$	38,7059
17	$4,8960 \times 10^{-4}$	38,7059
18	0,0000	0,0000
19	0,0000	0,0000
20	$1,1203 \times 10^{-4}$	8,8567
21	$8,8425 \times 10^{-5}$	6,9906
25	$3,9414 \times 10^{-5}$	3,1160
26	$5,0600 \times 10^{-6}$	0,4000
27	$4,6870 \times 10^{-6}$	0,3705
28	$5,7979 \times 10^{-8}$	0,0046
29	0,0000	0,0000
30	$5,7979 \times 10^{-8}$	0,0046
TOTAL	$1,2649 \times 10^{-3}$	100,00

## Transição 2

**Tabela 46** - FOO para a transição 2 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	$2,4761 \times 10^{-4}$	3,2441
2	$2,3687 \times 10^{-3}$	31,0330
3	$2,3687 \times 10^{-3}$	31,0330
7	$1,1840 \times 10^{-4}$	1,5512
8	$1,0998 \times 10^{-4}$	1,4409
9	$1,1706 \times 10^{-4}$	1,5336
16	$1,1935 \times 10^{-5}$	0,1564
17	$1,1935 \times 10^{-5}$	0,1564
18	$2,0852 \times 10^{-4}$	2,7320
19	$1,2409 \times 10^{-4}$	1,6258
20	$2,3047 \times 10^{-5}$	0,3019
21	$2,2837 \times 10^{-5}$	0,2992
25	$4,6133 \times 10^{-4}$	6,0441
26	$6,0797 \times 10^{-4}$	7,9653
27	$6,0816 \times 10^{-4}$	7,9678
28	$1,0912 \times 10^{-4}$	1,4296
29	$4,2744 \times 10^{-6}$	0,0560
30	$1,0912 \times 10^{-4}$	1,4296
TOTAL	$7,6327 \times 10^{-3}$	100,00

## Transição 3

**Tabela 47** - FOO para a transição 3 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	$6,9155 \times 10^{-4}$	0,5537
2	$6,3262 \times 10^{-4}$	0,5065
3	$6,3262 \times 10^{-4}$	0,5065
7	$4,6907 \times 10^{-2}$	37,5583
8	$8,3634 \times 10^{-4}$	0,6696
9	$1,7489 \times 10^{-2}$	14,0033
16	$3,5148 \times 10^{-4}$	0,2814
17	$3,5148 \times 10^{-4}$	0,2814
18	$1,2399 \times 10^{-2}$	9,9280
19	$4,6203 \times 10^{-4}$	0,3699
20	$2,1822 \times 10^{-2}$	17,4727
21	$2,1822 \times 10^{-2}$	17,4727
25	$4,4299 \times 10^{-4}$	0,3547
26	$2,4794 \times 10^{-5}$	0,0199
27	$2,5587 \times 10^{-5}$	0,0205
28	$3,7376 \times 10^{-7}$	0,0003
29	$1,2105 \times 10^{-7}$	0,0001
30	$3,7376 \times 10^{-7}$	0,0003
<b>TOTAL</b>	$1,2489 \times 10^{-1}$	100,00



## Transição 4

**Tabela 48** - FOO para a transição 4 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	$8,2767 \times 10^{-4}$	15,3195
2	$6,9642 \times 10^{-5}$	1,2890
3	$6,9642 \times 10^{-5}$	1,2890
7	$8,4662 \times 10^{-4}$	15,6702
8	$1,0109 \times 10^{-3}$	18,7109
9	$8,1460 \times 10^{-4}$	15,0776
16	$1,6525 \times 10^{-6}$	0,0306
17	$1,6525 \times 10^{-6}$	0,0306
18	$2,9538 \times 10^{-4}$	5,4673
19	$5,5805 \times 10^{-4}$	10,3291
20	$4,4271 \times 10^{-5}$	0,8194
21	$9,6861 \times 10^{-5}$	1,7928
25	$5,5382 \times 10^{-4}$	10,2507
26	$6,3944 \times 10^{-5}$	1,1836
27	$6,4689 \times 10^{-5}$	1,1973
28	$4,1583 \times 10^{-5}$	0,7697
29	$1,6520 \times 10^{-7}$	0,0031
30	$4,1583 \times 10^{-5}$	0,7697
<b>TOTAL</b>	$5,4027 \times 10^{-3}$	100,00

## Transição 5

**Tabela 49** - FOO para a transição 5 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	0,0000	0,0000
2	0,0000	0,0000
3	0,0000	0,0000
7	$3,2401 \times 10^{-4}$	13,0138
8	$3,6794 \times 10^{-6}$	0,1478
9	$8,9098 \times 10^{-4}$	35,7858
16	$1,8262 \times 10^{-4}$	7,3349
17	$1,8262 \times 10^{-4}$	7,3349
18	0,0000	0,0000
19	0,0000	0,0000
20	$2,7128 \times 10^{-7}$	0,0109
21	$2,7128 \times 10^{-7}$	0,0109
25	$3,0236 \times 10^{-6}$	0,1214
26	$4,5518 \times 10^{-4}$	18,2821
27	$4,4676 \times 10^{-4}$	17,9439
28	$1,6978 \times 10^{-7}$	0,0068
29	0,0000	0,0000
30	$1,6978 \times 10^{-7}$	0,0068
<b>TOTAL</b>	$2,4898 \times 10^{-3}$	100,00

## Transição 6

**Tabela 50** - FOO para a transição 6 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	$2,9633 \times 10^{-4}$	0,9491
2	$3,2578 \times 10^{-4}$	1,0434
3	$3,2578 \times 10^{-4}$	1,0434
7	$4,0357 \times 10^{-5}$	0,1293
8	$1,5378 \times 10^{-4}$	0,4925
9	$7,5330 \times 10^{-4}$	2,4127
16	$4,9385 \times 10^{-3}$	15,8176
17	$4,9385 \times 10^{-3}$	15,8176
18	$1,4523 \times 10^{-2}$	46,5147
19	$1,5336 \times 10^{-4}$	0,4912
20	$1,1527 \times 10^{-3}$	3,6920
21	$2,2319 \times 10^{-3}$	7,1485
25	$5,5696 \times 10^{-4}$	1,7839
26	$4,1286 \times 10^{-4}$	1,3223
27	$4,1362 \times 10^{-4}$	1,3248
28	$4,2455 \times 10^{-9}$	0,0000
29	$5,2666 \times 10^{-6}$	0,0169
30	$4,2455 \times 10^{-9}$	0,0000
<b>TOTAL</b>	$3,1222 \times 10^{-2}$	100,00

#### Al.4. Transferência de carga

### Transição 7

**Tabela 51** - FOO para a transição 7 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP

Modo	FOO	Contribuição (%)
4	$1,1534 \times 10^{-1}$	11,2662
5	$3,0705 \times 10^{-2}$	2,9993
6	0,0000	0,0000
10	0,0000	0,0000
11	0,0000	0,0000
12	0,0000	0,0000
13	$8,7768 \times 10^{-1}$	85,7344
14	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0000
22	0,0000	0,0000
23	0,0000	0,0000
24	0,0000	0,0000
31	0,0000	0,0000
32	0,0000	0,0000
33	0,0000	0,0000
TOTAL	1,0237	100,00

## Transição 8

**Tabela 52** - FOO para a transição 8 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP

Modo	FOO	Contribuição (%)
4	0,0000	0,0000
5	0,0000	0,0000
6	$4,5183 \times 10^{-1}$	27,3471
10	$3,3456 \times 10^{-1}$	20,2492
11	$4,0644 \times 10^{-1}$	24,5995
12	0,0000	0,0000
13	0,0000	0,0000
14	0,0000	0,0000
15	$8,3773 \times 10^{-2}$	5,0703
22	$2,1912 \times 10^{-2}$	1,3262
23	$3,4625 \times 10^{-1}$	20,9566
24	0,0000	0,0000
31	0,0000	0,0000
32	0,0000	0,0000
33	$7,4541 \times 10^{-3}$	0,4512
<b>TOTAL</b>	1,6522	100,00

## Transição 9

**Tabela 53** - FOO para a transição 9 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP

Modo	FOO	Contribuição (%)
4	$9,3750 \times 10^{-3}$	1,0016
5	$8,9195 \times 10^{-3}$	0,9530
6	$4,5105 \times 10^{-1}$	48,1915
10	$7,9873 \times 10^{-2}$	8,5338
11	0,0000	0,0000
12	$5,9873 \times 10^{-2}$	6,3969
13	$1,9428 \times 10^{-5}$	0,0021
14	$5,4774 \times 10^{-6}$	0,0006
15	0,0000	0,0000
22	0,0000	0,0000
23	$3,9177 \times 10^{-2}$	4,1858
24	$2,8766 \times 10^{-1}$	30,7347
31	0,0000	0,0000
32	0,0000	0,0000
33	0,0000	0,0000
<b>TOTAL</b>	$9,3596 \times 10^{-1}$	100,00

## Transição 7

**Tabela 54** - FOO para a transição 7 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	$1,1557 \times 10^{-3}$	0,1975
2	$3,1300 \times 10^{-3}$	0,5349
3	$3,1300 \times 10^{-3}$	0,5349
7	$6,6552 \times 10^{-6}$	0,0011
8	$1,9918 \times 10^{-3}$	0,3404
9	$8,3481 \times 10^{-5}$	0,0143
16	$1,6522 \times 10^{-4}$	0,0282
17	$1,4093 \times 10^{-2}$	2,4083
18	$1,9105 \times 10^{-2}$	3,2649
19	$1,3906 \times 10^{-1}$	23,7636
20	$1,4952 \times 10^{-4}$	0,0256
21	$1,4952 \times 10^{-4}$	0,0256
25	$2,3628 \times 10^{-3}$	0,4038
26	$1,8968 \times 10^{-1}$	32,4146
27	$2,0889 \times 10^{-1}$	35,6977
28	$1,0086 \times 10^{-3}$	0,1724
29	0,0000	0,0000
30	$1,0086 \times 10^{-3}$	0,1724
<b>TOTAL</b>	$5,8517 \times 10^{-1}$	100,00

## Transição 8

**Tabela 55** - FOO para a transição 8 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	0,0000	0,00000
2	$8,3953 \times 10^{-3}$	1,2233
3	$8,3953 \times 10^{-3}$	1,2233
7	$2,4769 \times 10^{-2}$	3,6091
8	$1,6931 \times 10^{-4}$	0,0247
9	$7,1977 \times 10^{-3}$	1,0488
16	$2,2274 \times 10^{-1}$	32,4557
17	$2,2274 \times 10^{-1}$	32,4557
18	0,0000	0,0000
19	0,0000	0,0000
20	$1,4952 \times 10^{-4}$	0,0218
21	$1,4952 \times 10^{-4}$	0,0218
25	$7,7020 \times 10^{-5}$	0,0112
26	$9,0934 \times 10^{-2}$	13,2501
27	$7,7569 \times 10^{-2}$	11,3026
28	$2,1272 \times 10^{-4}$	0,0310
29	$2,2580 \times 10^{-2}$	3,2901
30	$2,1272 \times 10^{-4}$	0,0310
<b>TOTAL</b>	$6,8630 \times 10^{-1}$	100,00



## Transição 9

**Tabela 56** - FOO para a transição 9 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	0,0000	0,0000
2	$1,2514 \times 10^{-3}$	0,6961
3	$1,2514 \times 10^{-3}$	0,6961
7	$4,6463 \times 10^{-2}$	25,8449
8	$4,4052 \times 10^{-5}$	0,0245
9	$6,8366 \times 10^{-2}$	38,0289
16	$9,2157 \times 10^{-4}$	0,5126
17	$9,2157 \times 10^{-4}$	0,5126
18	0,0000	0,0000
19	0,0000	0,0000
20	$4,4727 \times 10^{-6}$	0,0025
21	$4,4727 \times 10^{-6}$	0,0025
25	$7,3833 \times 10^{-4}$	0,4107
26	$3,0927 \times 10^{-2}$	17,2030
27	$6,2271 \times 10^{-3}$	3,4638
28	$3,7402 \times 10^{-5}$	0,0208
29	$2,2580 \times 10^{-2}$	12,5602
30	$3,7402 \times 10^{-5}$	0,0208
<b>TOTAL</b>	$1,7977 \times 10^{-1}$	100,00

## APÊNDICE II: Tabelas de FOO – Níquel

### Transição 1

**Tabela 57** - FOO para a transição 1 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	$5,7159 \times 10^{-4}$	8,5170
2	0,0000	0,0000
3	$5,3808 \times 10^{-6}$	0,0802
4	$5,3808 \times 10^{-6}$	0,0802
11	$4,3745 \times 10^{-3}$	65,1816
12	$2,1971 \times 10^{-4}$	3,2737
13	$2,1971 \times 10^{-4}$	3,2737
14	0,0000	0,0000
16	$4,2625 \times 10^{-4}$	6,3512
17	$4,2625 \times 10^{-4}$	6,3512
18	$2,3124 \times 10^{-4}$	3,4456
19	$2,3124 \times 10^{-4}$	3,4456
<b>TOTAL</b>	$6,7113 \times 10^{-3}$	100,00

## Transição 2

**Tabela 58** - FOO para a transição 2 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	$1,1832 \times 10^{-5}$	0,1882
2	$1,3594 \times 10^{-3}$	21,6200
3	$7,4524 \times 10^{-10}$	0,0000
4	$7,4524 \times 10^{-10}$	0,0000
11	$4,1136 \times 10^{-3}$	65,4245
12	$8,0238 \times 10^{-9}$	0,0001
13	$8,0238 \times 10^{-9}$	0,0001
14	$6,5764 \times 10^{-4}$	10,4595
16	$3,9575 \times 10^{-5}$	0,6294
17	$3,9575 \times 10^{-5}$	0,6294
18	$3,2968 \times 10^{-5}$	0,5243
19	$3,2968 \times 10^{-5}$	0,5243
TOTAL	$6,2875 \times 10^{-3}$	100,00

## Transição 3

**Tabela 59** - FOO para a transição 3 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	$1,1802 \times 10^{-5}$	0,1923
2	$1,3499 \times 10^{-3}$	21,9991
3	$9,2593 \times 10^{-7}$	0,0151
4	$9,2593 \times 10^{-7}$	0,0151
11	$4,1136 \times 10^{-3}$	67,0399
12	$9,3183 \times 10^{-6}$	0,1519
13	$9,3183 \times 10^{-6}$	0,1519
14	$6,4027 \times 10^{-4}$	10,4347
16	0,0000	0,0000
17	0,0000	0,0000
18	$1,7192 \times 10^{-9}$	0,0000
19	$1,7192 \times 10^{-9}$	0,0000
TOTAL	$6,1360 \times 10^{-3}$	100,00

## Transição 4

**Tabela 60** - FOO para a transição 4 obtida a partir do funcional PBE0 e base def2TZVP

Modo	FOO	Contribuição (%)
1	0,0000	0,0000
2	0,0000	0,0000
3	$1,6121 \times 10^{-3}$	23,0538
4	$1,6121 \times 10^{-3}$	23,0538
11	0,0000	0,0000
12	$1,0740 \times 10^{-3}$	15,3582
13	$1,0740 \times 10^{-3}$	15,3582
14	0,0000	0,0000
16	$8,0517 \times 10^{-4}$	11,5143
17	$8,0517 \times 10^{-4}$	11,5143
18	$5,1516 \times 10^{-6}$	0,0737
19	$5,1516 \times 10^{-6}$	0,0737
<b>TOTAL</b>	$6,9927 \times 10^{-3}$	100,00

### APÊNDICE III: Oscilador Harmônico

Esse tipo de problema é encontrado quando se tem uma força restauradora oposta ao deslocamento a partir do equilíbrio. Essa força, quando em uma dimensão, é definida pela **lei de Hooke**:

$$F = -kx \quad (\text{A1.1})$$

A partir dela, uma vez que a força é igual ao negativo da derivada do potencial, pode-se definir o potencial como:

$$V = -\frac{1}{2}kx^2 \quad (\text{A1.2})$$

Sendo assim, é possível construir o hamiltoniano para esse sistema como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (\text{A1.3})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi \quad (\text{A1.4})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{1}{2}kx^2 - E\right)\psi = 0$$

A resolução dessa equação começa pela transformação em uma E.D.O. de 2ª ordem:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{mk}{\hbar^2}x^2\right)\psi = 0 \quad (\text{A1.5})$$

Para facilitar a resolução, podemos fazer mudanças de variáveis na equação acima:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \underbrace{\frac{mk}{\hbar^2}}_{\alpha^2} x^2\right)\psi = 0$$


$$\alpha = \sqrt{\frac{mk}{\hbar^2}} \quad (\text{A1.6})$$

Uma vez que  $k$  represente a constante elástica da mola, ela é dada por  $k = m\omega^2$ , em que  $\omega$  é a frequência angular do movimento. Podemos substituir na equação acima para obter:

$$\alpha = \frac{m\omega}{\hbar} \quad (\text{A1.7})$$

Multiplicando o primeiro termo dos parênteses por  $\frac{\omega}{\omega}$  e separando-o de forma a explicitar uma nova variável, temos:

$$\frac{2E}{\hbar\omega} \frac{m\omega}{\hbar} - \alpha^2 x^2$$




$$\varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega} = \frac{2E}{h\nu} \quad (\text{A1.8})$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (\varepsilon\alpha - \alpha^2 x^2)\psi = 0$$

Dividindo a equação inteira por  $\alpha$ , temos:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d^2\psi}{dx^2} + (\varepsilon - \alpha x^2)\psi = 0$$



$$q = \sqrt{\alpha}x \quad (\text{A1.9})$$

Reorganizando a expressão acima temos, então:

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} + (\varepsilon - q^2)\psi = 0 \quad (\text{A1.10})$$

Escrito dessa forma, a solução dessa equação fica um pouco mais fácil.

Para começar a resolvê-la, buscamos a solução assintótica  $|x| \rightarrow \infty$ ,  $|q| \rightarrow \infty$  e  $\varepsilon - q^2 \rightarrow -q^2$ :

$$\psi(q)_{|q| \rightarrow \infty} = e^{-\frac{1}{2}q^2}$$

Para outros intervalos a solução fica:

$$\psi(q)_{|q| \rightarrow \infty} = e^{-\frac{1}{2}q^2} H(q) \quad (\text{A1.11})$$

Onde  $H(q)$  é um polinômio em  $q$ . Substituindo (A1.11) em (A1.10), obtemos a **equação de Hermite**:

$$H'' + 2qH' + (\varepsilon - 1)H = 0 \quad (\text{A1.12})$$

A função  $H(q)$  pode ser expandida em uma série em  $q$ :

$$H(q) = \sum_{j=0} a_j q^j \quad (\text{A1.13})$$

$$H'(q) = \sum_{j=1} a_j j q^{j-1}$$

$$H''(q) = \sum_{j=2} a_j j(j-1) q^{j-2}$$

Substituindo na equação de hermite:

$$\sum_{j=2} a_j j(j-1) q^{j-2} - 2q \sum_{j=1} a_j j q^{j-1} + (\varepsilon - 1) \sum_{j=0} a_j q^j = 0$$

$$\sum_{j=0} [a_{j+2}(j+2)(j+1)q^j - 2a_j j q^j + (\varepsilon - 1)a_j q^j] = 0$$

$$\sum_{j=0} [a_{j+2}(j+2)(j+1) + (\varepsilon - 1 - 2j)a_j] q^j = 0$$

$$a_{j+2}(j+2)(j+1) + (\varepsilon - 1 - 2j)a_j = 0$$

$$\frac{a_{j+2}}{a_j} = \frac{2j+1-\varepsilon}{(j+2)(j+1)} \quad (\text{A1.14})$$



A expressão (A1.14) é conhecida como **relação de recorrência**. Ela permite o cálculo de todos os coeficientes da expansão de  $H(q)$  em termos de  $a_0$  ou de  $a_1$ . Para que  $H(q)$  seja um polinômio, e não uma série infinita, ela tem que ser truncada em um valor finito que chamaremos de  $z$ . Para isso fazemos  $a_{z+2} = 0$ .

$$\begin{aligned} \left( \frac{2z+1-\varepsilon}{(z+2)(z+1)} \right) a_v &= 0 \\ 2z+1-\varepsilon &= 0 \\ 2z+1-\frac{2E}{h\nu} &= 0 \\ E = h\nu \left( z + \frac{1}{2} \right) &= \hbar\omega \left( z + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (\text{A1.15})$$

Dessa forma obtemos a energia do oscilador harmônico.  $z$  é chamado **número quântico vibracional** e pode assumir valores  $z = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Alguns polinômios de Hermite, calculados pela relação de recorrência, podem ser encontrados na tabela abaixo:

$z$	$H_z(b)$
0	1
1	$2b$
2	$4b^2 - 2$
3	$8b^3 - 12b$
4	$16b^4 - 48b^2 + 12$
5	$32b^5 - 160b^3 + 120b$
6	$64b^6 - 480b^4 + 720b^2 - 120$
7	$128b^7 - 1344b^5 + 3360b^3 - 1680b$
8	$256b^8 - 3584b^6 + 13440b^4 - 13440b^2 + 1680$

*Tabela A1 - polinômios de Hermite (ATKINS; FRIEDMAN, 2011)*

Por fim, calculamos a constante de normalização:

$$\begin{aligned} N_z^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_z H_z e^{-q^2} dq &= 1 \\ N_z &= \left( \frac{1}{2^z z! \sqrt{\pi}} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{A1.16})$$

A função completa fica, então:

$$\psi(q) = \left( \frac{1}{2^z z! \sqrt{\pi}} \right)^{\frac{1}{2}} H_z(q) e^{-\frac{1}{2}q^2} \quad (\text{A1.17})$$

A função final pode, ainda, ser escrita em função de  $x$ : (ATKINS; FRIEDMAN, 2011)

$$\psi(x) = \left( \frac{\alpha}{2^z z! \sqrt{\pi}} \right)^{\frac{1}{2}} H_z(x) (\alpha x) e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} \quad (\text{A1.18})$$

$$\psi(x) = \left( \frac{\alpha}{2^z z! \sqrt{\pi}} \right)^{\frac{1}{2}} H_z(\alpha x) e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} \quad (\text{A1.19})$$

A energia do sistema é descrita por:

$$E = \hbar\omega \left( z + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{A1.20})$$

Essa expressão para energia implica que mesmo quando  $z = 0$ ,  $E = \frac{\hbar\omega}{2}$ . Esse resultado pode ser explicado considerando que se a energia fosse zero, então não haveria energia cinética, o que implica em  $p_x = 0$  e, conseqüentemente  $v = 0$ . Com uma partícula parada, conseguimos determinar com precisão sua posição e, o que violaria o princípio da incerteza.

## APÊNDICE IV: Teorema de Hohenberg-Kohn

Começamos essa demonstração considerando dois potenciais externos quaisquer que diferem entre si por mais de uma constante: (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001)

$$V_{ext} \quad V'_{ext}$$

Cada um deles faz parte de um hamiltoniano que possuem autofunções e energias diferentes, mas mesma densidade associada ao estado de N partículas não-degenerado correspondente.

$$V_{ext} \rightarrow H \rightarrow \Psi \rightarrow \rho \leftarrow \Psi' \leftarrow H' \leftarrow V'_{ext}$$

Usando  $\Psi$  como autofunção de  $H'$ :

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle \\ \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle &= E'_0 + \langle \Psi' | T + V_{ee} + V_{ext} - T - V_{ee} - V'_{ext} | \Psi' \rangle \\ \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle &= E'_0 + \langle \Psi' | V_{ext} - V'_{ext} | \Psi' \rangle \end{aligned}$$

Pelo princípio variacional:

$$E_0 < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = E'_0 + \langle \Psi' | V_{ext} - V'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (A2.1)$$

Da mesma forma, fazendo  $\Psi'$  como autofunção de  $H$ :

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \langle \Psi | H' - H | \Psi \rangle \\ \langle \Psi | H' | \Psi \rangle &= E_0 + \langle \Psi | T + V_{ee} + V'_{ext} - T - V_{ee} - V_{ext} | \Psi \rangle \\ \langle \Psi | H' | \Psi \rangle &= E_0 - \langle \Psi | V_{ext} - V'_{ext} | \Psi \rangle \end{aligned}$$

Pelo princípio variacional:

$$E'_0 < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = E_0 - \langle \Psi | V_{ext} - V'_{ext} | \Psi \rangle \quad (A2.2)$$

Somando (A2.1) com (A2.2):

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$$

Por absurdo mostramos que não podem existir dois potenciais externos que levem à mesma densidade.

## APÊNDICE V: Funcional de Energia Cinética

Dado um funcional  $F[\rho(\vec{r})]$ :

$$F[\rho(\vec{r})] = \int f\left(x, \rho(x), \frac{d\rho(x)}{dx}, \frac{d^2\rho(x)}{dx^2}, \dots, \frac{d^n\rho(x)}{dx^n}\right) dx$$

$$\frac{\delta F}{\delta \rho(x)} = \frac{\delta f}{\delta \rho} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\delta f}{\delta \rho^{(1)}} \right) + \frac{d^2}{dx^2} \left( \frac{\delta f}{\delta \rho^{(2)}} \right) - \dots + (-1)^n \frac{d^n}{dx^n} \left( \frac{\delta f}{\delta \rho^{(n)}} \right) \quad (\text{A3.1})$$

Com:

$$\rho^{(n)}(x) = \frac{d^n \rho(x)}{dx^n} \quad (\text{A3.2})$$

Quando uma derivada em  $p$  é calculada, todas as outras  $\rho^{(n)}$  com  $n \neq p$  se mantêm constantes. Sendo assim, para funcionais locais, vale a aproximação:

$$\frac{\delta F}{\delta \rho(x)} = \frac{\delta f}{\delta \rho} \quad (\text{A3.3})$$

Pela regra da cadeia:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} = \frac{\delta}{\delta \phi} \frac{\delta \phi}{\delta \rho} = \frac{\delta}{\delta \phi} \left[ \frac{1}{\frac{\delta \rho}{\delta \phi}} \right] = \frac{\delta}{\delta \phi} \left[ \frac{1}{\frac{\delta |\phi|^2}{\delta \phi}} \right] \quad (\text{A3.4})$$